

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A
PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO USANDO
MATERIALES AMINO NANOESTRUCTURADOS
METAL-ORGÁNICOS (NH₂-Nano-MOFs)**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias
e Ingeniería de Materiales

presenta:

Ing. A. Adrián Acosta Zepeda

Asesoras:

Dra. Elizabeth Rojas García

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Agradecimientos

- A mis asesoras: Dra. Elizabeth Rojas y Dra. Ana Marisela Maubert, de quienes con sus enseñanzas, tanto de vida como académicas, he aprendido mucho. Mi más profundo agradecimiento por brindarme siempre su apoyo incondicional, y haberme dado la oportunidad y confianza de trabajar con ellas para la realización de la presente tesis.
- A la Dra. Mirella Gutierrez Arzaluz por el apoyo en los estudios de Microscopia Electrónica de Barrido y los análisis de espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) y todas sus enseñanzas aportadas acerca del microscopio electrónico.
- A tod@s l@s profesores miembros del Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UAM-Azc; por todas las enseñanzas y tiempo dedicado dentro y fuera del aula para mi preparación personal, académica y profesional.
- A todo el equipo de trabajo del laboratorio del Área de Química de Materiales por brindarme su apoyo para la realización de las pruebas catalíticas y de caracterización.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios.
- A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme ser parte de esta gran casa abierta al tiempo

Cien veces cada día me recuerdo a mí mismo que mi vida interior y exterior depende de las obras de otros hombres, vivos y muertos, y que debo esforzarme a mí mismo para dar en la misma medida que he recibido y que todavía estoy recibiendo.

– Albert Einstein

Dedicatorias

- Al padrino Fernando Corrales, director de SRD, quien con su ejemplo y ayuda fue fundamental para dar este paso en mi vida.
- A mi hermano Carlos Acosta Zepeda quien es un gran maestro y ejemplo para mi. Su apoyo académico y personal en este proceso fue muy importante.
- A mi madre Silvia Zepeda por ser un gran ejemplo de vida y brindarme siempre su apoyo. Y a mi hermana Gabriela Acosta. Las quiero mucho!
- A mi tía Ma. Estela Zepeda, por brindarme siempre su apoyo y preocuparse por que salga adelante.
- A todas las personas y amigos que se sumaron en mi vida a lo largo de este proceso en la Universidad y con quienes compartí angustias, fallas y logros.
- A todos mis compañeros de la asociación SRD quienes son una parte importante en mi vida.

La vida es como andar en bicicleta: para mantener el equilibrio siempre debes seguir avanzando

– Albert Einstein

Contenido

1	RESUMEN	13
2	INTRODUCCIÓN.....	14
3	ANTECEDENTES	15
3.1	LA PROBLEMÁTICA DEL CO ₂	15
3.1.1	<i>Captura del CO₂</i>	<i>15</i>
3.2	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	16
3.2.1	<i>Fotosíntesis artificial.....</i>	<i>16</i>
3.2.2	<i>Reducción fotocatalítica de CO₂.....</i>	<i>17</i>
3.2.3	<i>Teoría de la banda prohibida.....</i>	<i>19</i>
3.3	MATERIALES METAL ORGÁNICOS.....	20
3.3.1	<i>Síntesis de las MOFs.....</i>	<i>21</i>
	Método Solvotérmico	21
3.3.2	<i>Estado del arte de las MOF's en fotocátalisis</i>	<i>22</i>
4	JUSTIFICACIÓN	25
	OBJETIVOS	26
4.1	OBJETIVO GENERAL.....	26
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
5	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
5.1	SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOLVOTÉRMICO/HIDROTÉRMICO	27
5.1.1	<i>MIL-125 (Ti) convencional y NH₂ MIL-125 (Ti).....</i>	<i>27</i>
5.1.2	<i>UiO-66 (Zr) convencional y NH₂ UiO-66 (Zr).....</i>	<i>29</i>
5.1.3	<i>MIL-101 (Fe) convencional y NH₂ MIL-101 (Fe)</i>	<i>30</i>
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EQUIPOS UTILIZADOS.....	32
5.3	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	34
5.3.1	<i>Reacción en sistema batch.....</i>	<i>34</i>
	Condiciones de reacción	37
5.3.2	<i>Reacción en flujo continuo.....</i>	<i>38</i>
	Condiciones de reacción	40

6	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
6.1	MATERIALES MIL-125 (Ti) Y NH ₂ MIL-125 (Ti)	41
6.1.1	<i>Análisis estructural</i>	41
6.1.2	<i>Propiedades texturales y morfológicas</i>	43
6.1.3	<i>Espectroscopia Raman y estabilidad térmica</i>	45
6.1.4	<i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF)</i>	47
6.1.5	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	49
6.1.6	<i>Adsorción de CO₂</i>	50
6.1.7	<i>Evaluación fotocatalítica</i>	52
6.2	MATERIALES UiO-66 (Zr) Y NH ₂ UiO-66 (Zr)	57
6.2.1	<i>Análisis estructural</i>	57
6.2.2	<i>Propiedades texturales y morfológicas</i>	59
6.2.3	<i>Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)</i>	62
6.2.4	<i>Espectroscopia Raman y estabilidad térmica</i>	63
6.2.5	<i>Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	65
6.2.6	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	66
6.2.7	<i>Adsorción de CO₂</i>	68
6.2.8	<i>Evaluación fotocatalítica</i>	69
6.3	MATERIALES MIL-101 (Fe) Y NH ₂ MIL-101 (Fe)	75
6.3.1	<i>Análisis estructural</i>	75
6.3.2	<i>Propiedades morfológicas</i>	77
6.3.3	<i>Espectroscopia Raman y estabilidad térmica</i>	78
6.3.4	<i>Espectroscopia FTIR</i>	79
6.3.5	<i>Espectroscopia UV-Vis</i>	80
6.3.6	<i>Adsorción de CO₂</i>	82
6.3.7	<i>Evaluación fotocatalítica</i>	83
6.4	ESTABILIDAD ESTRUCTURAL	88
7	CONCLUSIONES	91
8	APÉNDICE	93
8.1	FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS	93
8.1.1	<i>Difracción de rayos-X (DRX)</i>	93
8.1.2	<i>Espectroscopia Infrarrojo (IR)</i>	94
8.1.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	96
8.1.4	<i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)</i>	97

8.1.5	<i>Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)</i>	98
8.1.6	<i>Propiedades texturales</i>	99
8.2	ECUACIÓN DE SCHERRER	101
8.3	CÁLCULO DE LA BRECHA ENERGÉTICA	102
8.4	CARACTERIZACIÓN DE LA INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA	104
8.4.1	<i>Lámparas</i>	104
	Lámpara luz visible	104
	Lámpara luz UV	107
8.4.2	<i>Reactores</i>	107
	Reactor de cuarzo	108
	Reactor de vidrio	109
8.5	CURVAS DE CALIBRACIÓN EN EL CROMATÓGRAFO DE GASES	110
8.5.1	<i>Ácido fórmico</i>	110
8.5.2	<i>Formaldehído</i>	111
8.5.3	<i>Metanol</i>	112
8.5.4	<i>Etanol</i>	113
9	REFERENCIAS	114

Índice de Figuras

FIGURA 1 EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS ¹³	20
FIGURA 2 IMÁGENES DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS DEL NH ₂ MIL-125 (IZQUIERDA) Y MIL-125 (DERECHA)	28
FIGURA 3 SISTEMA DE RECIRCULACIÓN EN BAÑO DE ARENA PARA SÍNTESIS SOLVOTÉRMICO	29
FIGURA 4 IMÁGENES DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS DEL UiO-66 (IZQUIERDA) Y NH ₂ UiO-66 (DERECHA)	30
FIGURA 5 IMÁGENES DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS DE MIL-101 (IZQUIERDA) Y NH ₂ MIL-101 (DERECHA)	31
FIGURA 6 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO ZEISS SUPRA 55 VP	32
FIGURA 7 ESPECTRÓMETRO MICRO RAMAN INVia (RENISHAW) Y CELDA LINKAM	33
FIGURA 8 SISTEMA BATCH UTILIZANDO LA LÁMPARA DE LUZ VISIBLE Y EL REACTOR DE VIDRIO.....	34
FIGURA 9 DISPERSIÓN DEL CATALIZADOR CON ULTRASONIDO	34
FIGURA 10 FLUJO CO ₂ DURANTE 30 MINUTOS EN OSCURIDAD.....	35
FIGURA 11 CROMATÓGRAFO DE GASES HP6890.....	35
FIGURA 12 REACCIÓN EN SISTEMA BATCH UTILIZANDO LA LÁMPARA DE LUZ UV Y EL REACTOR DE CUARZO	37
FIGURA 13 BORBOTEADOR DE VIDRIO PARA OBTENER VAPOR DE AGUA SATURADO DE CO ₂	38
FIGURA 14 SISTEMA DE REACCIÓN CON FLUJO CONTINUO.....	39
FIGURA 15 REACTOR CUBIERTO DE ALUMINIO PARA OBTENER EL BLANCO DE REACCIÓN.....	39
FIGURA 16 EVALUACIÓN CATALÍTICA CON LUZ UV A) Y LUZ VISIBLE B).....	40
FIGURA 17 MIL-125: CLÚSTER METÁLICO Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (CO ₂) ₁₂ CON LOS ENLAZADORES ORGÁNICOS HBDC ³³	41
FIGURA 18 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS SERIES DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125	42
FIGURA 19 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE MIL-125 20, 12 Y 6H (A, B ,C) Y NH ₂ MIL-125 20, 12, 6H (D, E, F)	43
FIGURA 20 MICROGRAFÍAS (MEB) DE LAS SERIES DE MIL-125 (A, B, C) Y NH ₂ MIL-125 (D, E, F).....	45
FIGURA 21 ESPECTROGRAMAS RAMAN DE LAS SERIES DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125	46
FIGURA 22 RAMAN <i>IN SITU</i> CON TEMPERATURA VARIABLE (25-650°C) PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE MIL-125	47
FIGURA 23 ESPECTROGRAMAS FTIR DE LAS SERIES DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125	48
FIGURA 24 ESPECTROGRAMA UV-VIS DE LAS SERIES DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125.....	49
FIGURA 25 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 25°C DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125; 20, 12 Y 6H.....	51
FIGURA 26 ESQUEMA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA LIGANDO-METAL EN NH ₂ MIL-125 PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	52
FIGURA 27 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LAS SERIES MIL-125 Y NH ₂ MIL-125 (20H, 12H,Y 6H), EN SISTEMA BATCH	53
FIGURA 28 MEJORES VALORES DE LA TASA DE PRODUCCIÓN PARA AMBAS SERIES DE MIL-125 Y NH ₂ MIL-125, EN SISTEMA BATCH	54
FIGURA 29 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LOS CATALIZADORES MIL-125 6H Y NH ₂ MIL-125 20H, EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO UTILIZANDO RADIACIÓN UV O VISIBLE	55

FIGURA 30 MEJORES VALORES DE TASA DE PRODUCCIÓN PARA MIL-125 6H Y NH ₂ MIL-125 20H EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO	56
FIGURA 31 ESTRUCTURA DEL NH ₂ UiO-66: CLÚSTER METÁLICO Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ CON LOS ENLAZADORES ORGÁNICOS NH ₂ HBDC ⁴⁴	57
FIGURA 32 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS SERIES DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66	58
FIGURA 33 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE UiO-66 20, 12 Y 6H (A, B, C) Y NH ₂ UiO-66 20, 12, 6H (D, E, F)	60
FIGURA 34 MICROGRAFÍAS (MEB) DE LAS SERIES DE UiO-66 (A, B, C) Y NH ₂ UiO-66 (D, E, F)	61
FIGURA 35 ESPECTROS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE UiO-66 20, 12, 6H (A, B, C) Y NH ₂ UiO-66 20, 12, 6H (D, E, F)	62
FIGURA 36 ESPECTROGRAMAS RAMAN DE LAS SERIES DE UiO-66	63
FIGURA 37 RAMAN <i>IN SITU</i> CON TEMPERATURA VARIABLE (25-650°C) PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE UiO-66	64
FIGURA 38 ESPECTROGRAMAS FTIR DE LAS SERIES DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66	66
FIGURA 39 ESPECTROGRAMA UV-VIS DE LAS SERIES DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66	67
FIGURA 40 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 25°C DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66; 20, 12 Y 6H	69
FIGURA 41 ESQUEMA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA LIGANDO-METAL EN NH ₂ UiO-66 PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	70
FIGURA 42 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LAS SERIES UiO-66 Y NH ₂ UiO-66 (20H, 12H, Y 6H), EN SISTEMA BATCH	71
FIGURA 43 MEJORES VALORES DE LA TASA DE PRODUCCIÓN PARA AMBAS SERIES DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66, EN SISTEMA BATCH	72
FIGURA 44 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LOS CATALIZADORES UiO-66 12H Y NH ₂ UiO-66 6H, EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO UTILIZANDO RADIACIÓN UV O VISIBLE	73
FIGURA 45 MEJORES VALORES DE TASA DE PRODUCCIÓN PARA UiO-66 12H Y NH ₂ UiO-66 6H EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO	74
FIGURA 46 NH ₂ MIL-101: CLÚSTER METÁLICO Fe ₃ O(CO ₂) ₆ CON LOS ENLAZADORES ORGÁNICOS NH ₂ HBDC	75
FIGURA 47 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS SERIES DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101	76
FIGURA 48 MICROGRAFÍAS (MEB) DE LAS SERIES DE MIL-101 (A, B, C) Y NH ₂ MIL-101 (D, E, F)	77
FIGURA 49 ESPECTROGRAMAS RAMAN DE LAS SERIES MIL-101 NH ₂ MIL-101	78
FIGURA 50 ESTABILIDAD TÉRMICA DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101 MEDIANTE RAMAN <i>IN SITU</i> DE TEMPERATURA VARIABLE (25-650°C)	79
FIGURA 51 ESPECTROGRAMAS FTIR DE LAS SERIES DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101	80
FIGURA 52 ESPECTROGRAMA UV-VIS DE LAS SERIES DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101	81
FIGURA 53 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO ₂ A 25°C DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101; 20, 12 Y 6H	82
FIGURA 54 ESQUEMA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA LIGANDO-METAL EN NH ₂ MIL-101 PARA LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	83
FIGURA 55 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LAS SERIES MIL-101 Y NH ₂ MIL-101 (20H, 12H, Y 6H), EN SISTEMA <i>BATCH</i>	84

FIGURA 56 MEJORES VALORES DE LA TASA DE PRODUCCIÓN PARA AMBAS SERIES DE MIL-101 Y NH ₂ MIL-101, EN SISTEMA <i>BATCH</i>	85
FIGURA 57 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂ , PARA LOS CATALIZADORES MIL-101 6H Y NH ₂ MIL-101 20H, EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO UTILIZANDO RADIACIÓN UV O VISIBLE	86
FIGURA 58 MEJORES VALORES DE TASA DE PRODUCCIÓN PARA MIL-101 6H Y NH ₂ MIL-101 20H EN SISTEMA DE FLUJO CONTINUO	87
FIGURA 59 PATRONES DE DIFRACCIÓN DEL MIL-125 Y NH ₂ MIL-125 DESPUÉS DE LA REACCIÓN EN EL SISTEMA <i>BATCH</i> (SB) Y FLUJO CONTINUO (FC)	88
FIGURA 60 PATRONES DE DIFRACCIÓN DEL UiO-66 Y NH ₂ UiO-66 DESPUÉS DE LA REACCIÓN EN EL SISTEMA <i>BATCH</i> (SB) Y FLUJO CONTINUO (FC)	89
FIGURA 61 PATRONES DE DIFRACCIÓN DEL MIL-101 Y NH ₂ MIL-101 DESPUÉS DE LA REACCIÓN EN EL SISTEMA <i>BATCH</i> (SB) Y FLUJO CONTINUO (FC)	90
FIGURA 62 PROCESO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	93
FIGURA 63 VIBRACIONES MOLECULARES DE TENSIÓN	95
FIGURA 64 VIBRACIONES MOLECULARES DE FLEXIÓN	95
FIGURA 65 DIAGRAMA ENERGÉTICO DE LA INTERACCIÓN FOTÓN-MOLÉCULA	96
FIGURA 66 INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON LA MATERIA	98
FIGURA 67 TIPOS DE ISOTERMAS	100
FIGURA 68 CAPTURA DE PANTALLA DE LA HERRAMIENTA <i>SCHERRER CALCULATOR</i> DEL SOFTWARE <i>X'PERT HIGHSCORE PLUS</i>	101
FIGURA 69 ESPECTROS DE LAS SERIES UiO-66 POR REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA OBTENCIÓN DE LA BRECHA ENERGÉTICA DIRECTA POR EL MÉTODO KUBELKA-MUNK	103
FIGURA 70 ESPECTROS DE LAS SERIES UiO-66 POR REFLECTANCIA DIFUSA PARA LA OBTENCIÓN DE LA BRECHA ENERGÉTICA INDIRECTA POR EL MÉTODO KUBELKA-MUNK	103
FIGURA 71 REFLECTOR FIJO DE LEDS	104
FIGURA 72 ADITAMENTO TUBULAR PARA CANALIZAR LA EMISIÓN DE LUZ	105
FIGURA 73 EQUIPO DE SENSORES TÉRMICOS PARA EL ESTUDIO DE POTENCIA	105
FIGURA 74 BARRIDO EN EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO PARA DETERMINAR LA LONGITUD DE ONDA DE LA LÁMPARA	106
FIGURA 75 LÁMPARA UV	107
FIGURA 76 REACTOR DE CUARZO	108
FIGURA 77 % DE TRANSMITANCIA EN UV-VIS DEL REACTOR DE CUARZO	108
FIGURA 78 REACTOR DE VIDRIO	109
FIGURA 79 TRANSMITANCIA DEL REACTOR DE VIDRIO (%) EN UV-VIS	109
FIGURA 80 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO	110
FIGURA 81 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL FORMALDEHÍDO	111
FIGURA 82 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL METANOL	112
FIGURA 83 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL ETANOL	113

Índice de Tablas

TABLA 1 TIEMPOS DE MUESTREO PARA SEGUIMIENTO DE PRODUCTOS DE REACCIÓN	36
TABLA 2 TAMAÑO DE CRISTAL DETERMINADO MEDIANTE LA ECUACIÓN DE SCHERRER PARA MIL-125 Y NH ₂ MIL-125; 20, 12 Y 6H	43
TABLA 3 RESULTADOS DE ÁREA BET, VOLUMEN Y TAMAÑO DE LOS POROS PARA MIL-125 Y NH ₂ MIL-125; 20, 12 Y 6H	44
TABLA 4 VALORES DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE KUBELKA-MUNK PARA MIL-125 Y NH ₂ MIL-125; 20, 12 Y 6H	50
TABLA 5 TAMAÑO DE CRISTAL DETERMINADO MEDIANTE LA ECUACIÓN DE SCHERRER PARA UiO-66 Y NH ₂ UiO-66; 20, 12 Y 6H	59
TABLA 6 RESULTADOS DE ÁREA BET, VOLUMEN Y TAMAÑO DE LOS POROS PARA UiO-66 Y NH ₂ UiO-66; 20, 12 Y 6H	61
TABLA 7 DATOS OBTENIDOS DEL ESPECTRO DE ENERGÍA DISPERSIVA DE LAS SERIES DE UiO-66 Y NH ₂ UiO-66	62
TABLA 8 VALORES DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE KUBELKA-MUNK PARA UiO-66 Y NH ₂ UiO-66; 20, 12 Y 6H	68
TABLA 9 TAMAÑO DE CRISTAL DETERMINADO MEDIANTE LA ECUACIÓN DE SCHERRER PARA MIL-101 Y NH ₂ MIL-101; 20, 12 Y 6H	77
TABLA 10 VALORES DE BANDA PROHIBIDA MEDIANTE KUBELKA-MUNK PARA MIL-101 Y NH ₂ MIL-101; 20, 12 Y 6H	81
TABLA 11 REGIONES DEL INFRARROJO EN EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	94
TABLA 12 RESULTADOS DE POTENCIA EMITIDA A DIFERENTES DISTANCIAS DE LA FUENTE DE LUZ.....	105

1 Resumen

Las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera ocasionadas por la quema desmedida de combustibles fósiles, están provocando daños severos al medio ambiente, a los seres humanos y los animales. El CO₂ es el principal gas de efecto invernadero y el principal responsable del actual cambio climático, su abundancia se ha disparado en las últimas décadas como consecuencia de la quema desmedida de combustibles fósiles. La Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de EEUU (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA) observó que la concentración de CO₂ en 2015 ha aumentado 120 ppm desde la era industrial y la mitad de este aumento se produjo desde 1980, lo cual es preocupante. Actualmente, se estudian varias formas para disminuir la concentración del CO₂, como la separación/almacenamiento del CO₂, electroquímica, captura en aminas y catálisis. Entre éstos se encuentran los procesos fotocatalíticos los cuales son de gran interés en la comunidad científica dado que se utiliza la luz solar como fuente de excitación, la cual es inagotable y renovable. La reacción de reducción fotocatalítica de CO₂ y agua permite obtener productos de valor agregado como ácido fórmico, formaldehído y combustibles limpios como el metano, metanol, etanol e hidrógeno. Por lo que, la implementación de este proceso permitiría por un lado disminuir la concentración de CO₂ en la atmósfera y por otro, obtener combustibles limpios que permitirían disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles. Recientemente, se ha demostrado que algunas MOFs presentan buenas propiedades como semiconductores para ser utilizados en reacciones fotocatalíticas, como en la eliminación de colorantes en aguas residuales, entre otras.

En el presente trabajo se sintetizaron materiales amino nanoestructurados metal-orgánicos por el método solvotérmico. También, se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas con el objetivo de determinar sus propiedades texturales, morfológicas y estructurales. Finalmente, los materiales fueron evaluados en la conversión fotocatalítica de CO₂ y agua a productos de valor agregado.

2 Introducción

Actualmente, el calentamiento global es uno de los problemas ambientales más graves derivado del uso, principalmente, de combustibles fósiles, los cuales generan gases producto de la reacción de combustión. Uno de estos gases es el CO₂, el cual es un gas de efecto invernadero (GEI) y se encuentra también de forma natural en la atmósfera; sin embargo, la alta demanda de estos energéticos, la deforestación, el cambio de uso de suelo, entre otras actividades humanas, ha hecho que la concentración en la atmósfera se eleve contribuyendo así al calentamiento global.

El Banco Mundial estima que en 2014 la emisión mundial de CO₂ fue de 4.97 toneladas métricas per cápita y en México de 3.9 toneladas métricas per cápita (36,138,285 kt de CO₂ emitidas en el mundo y 480,271 kt en México con respecto a la población mundial y de México, respectivamente)¹. La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) reportó que en 2012 México ocupó el décimo tercer lugar a nivel mundial de toneladas de CO₂ emitidas a la atmósfera, derivadas de la quema de combustibles fósiles, con una aportación del 1.4% al total de las emisiones globales de este gas². En el Foro de Davos, Suiza, celebrado en enero de 2010, México se comprometió a reducir sus emisiones de GEI en un 20% para el 2020 y en un 50% para el 2050³, lo cual representa un reto para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan cumplir con estas especificaciones y mitigar esta problemática en el país y en el mundo. En la generación de energía por combustión de combustibles fósiles, dominan las emisiones de CO₂ y los combustibles fósiles se irán inevitablemente agotando. Por ello es necesario, por una parte disminuir las emisiones de CO₂ y por otra, producir combustibles como el metanol y etanol. La reducción fotocatalítica de CO₂ y agua es una reacción que permitirá disminuir las emisiones de CO₂ y obtener productos como el metano, metanol, etanol e hidrógeno, los cuales son considerados combustibles renovables que permitirían disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles.

3 Antecedentes

3.1 La problemática del CO₂

El dióxido de carbono (CO₂), es uno de los gases más abundantes en la atmósfera y juega un papel importante en los procesos vitales de plantas, animales y, en definitiva del ser humano; como en la fotosíntesis, la respiración o en diversas actividades internas del cuerpo humano. Sin embargo, su exceso es perjudicial al medio ambiente debido que genera un efecto invernadero, el cual ha incrementado considerablemente la temperatura del planeta.

3.1.1 Captura del CO₂

El principal desafío en las tecnologías de captura de CO₂ es que los materiales de captura deben ser regenerables y reutilizables. Por lo tanto, la energía para la regeneración del material es un factor que determina la eficiencia y la rentabilidad del proceso. Otro aspecto difícil para los materiales de captura, es su capacidad para separar selectivamente al dióxido de carbono de la mezcla de gases producto⁴.

Existen varias tecnologías reportadas para la captura de dióxido de carbono que pueden ser categorizadas como tecnologías convencionales y nuevas emergentes. Dentro de las convencionales está la absorción a base de aminas, y como nuevas tecnologías emergentes, la absorción acuosa a base de amoníaco, membranas, formación de hidratos y materiales de adsorción tales como zeolitas, carbones activados, y las estructuras metal orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés)⁵.

3.2 Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocátalisis consiste en hacer incidir fotones sobre un material fotosensible que generalmente es un semiconductor. Estos fotones deberán tener una energía mayor o igual a la banda prohibida o *band-gap* del material semiconductor. La radiación incidente es capaz de transferir eficientemente un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando en la banda de valencia un hueco que se vuelve un oxidante poderoso. Si el material está en contacto con materia orgánica, puede oxidarla completamente, hasta dióxido de carbono y agua; a este proceso se lo conoce como mineralización de la materia orgánica. Este proceso puede usarse para destruir compuestos orgánicos contaminantes, habiéndose convertido en uno de los procesos más prometedores⁶. Sin embargo, no solo la fotocátalisis se utiliza en la destrucción de contaminantes, si no también se puede utilizar en la síntesis de productos de valor agregado como en la reacción fotocatalítica del CO₂.

3.2.1 Fotosíntesis artificial

La fotosíntesis artificial está inspirada en la fotosíntesis de las plantas. La fotosíntesis de carbohidratos es uno de los procesos más complejos que existe en la naturaleza, donde a partir de CO₂ y agua, se forman moléculas orgánicas con desprendimiento de O₂. Las primeras cianobacterias fotosintetizadas surgieron hace unos 3200 a 3500 millones de años y a partir de ahí todo el O₂ que se encuentra presente en la atmósfera terrestre ha sido formado a partir de este proceso⁷. En publicaciones recientes¹⁷ se han realizado comparaciones entre la fotosíntesis natural de las plantas y los dispositivos artificiales, en los cuales se observa que estos últimos generan una mayor potencia, aunque solamente operan en la fase luminosa. La eficiencia de los dispositivos formados por celdas solares, se incrementa adicionando capacitores eléctricos que almacenan la carga para cuando cese la incidencia de las ondas luminosas⁸.

Actualmente, para el desarrollo de diversas tecnologías químicas, son de gran interés los procesos resultantes de la interacción de la luz con las moléculas. Varios tipos de semiconductores son conocidos por ser fotosensibles, lo que permite la activación de éstos por la incidencia de fotones de luz con determinada longitud de onda o energía. Una molécula fotoactiva puede iniciar o influir en la velocidad de una reacción química por transferencia del portador de carga o energía. Dichas moléculas se conocen como fotocatalizadores y forman la columna vertebral de la fotocatálisis⁹.

3.2.2 Reducción fotocatalítica de CO₂

La transformación de CO₂ en combustibles mediante el uso de la irradiación de luz solar, es un método eficaz dado que no se tiene que suministrar energía adicional y no tiene una influencia negativa sobre el medio ambiente. La necesidad más inmediata en esta tecnología es el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible, debido a que la radiación del sol en la superficie terrestre esta constituida únicamente por 4 % de energía con longitud de onda en el espectro UV, y la visible representa el 43 % de la radiación.

Protti y colaboradores han mostrado diversos trabajos sobre la reducción fotocatalítica del CO₂ en materiales de óxidos de metal, en los cuales destacan varios factores clave para la eficiente fotoreducción del CO₂. Algunos de los factores clave que limitan la eficacia de la reacción fotocatalítica del CO₂ son los siguientes¹⁰:

- (i) La absorción de luz por el semiconductor en la región del visible.
- (ii) La baja eficiencia en la separación de portadores de carga.
- (iii) La baja solubilidad de las moléculas de CO₂ en agua (33 mmol en 1 mL de agua a 100 kPa y temperatura ambiente).
- (iv) Las reacciones intermedias durante la reducción del CO₂.
- (v) La competencia entre la reducción de CO₂ con los combustibles a base de carbono y agua; es bien conocido que para reducir el CO₂ en CO y

otros combustibles a base de carbono (por ejemplo, CH₃OH y CH₄), los electrones fotogenerados en el fotocatalizador deben presentar un potencial redox más negativo; mientras que para la oxidación del agua, donde el agua actuaría como un donador de electrones de sacrificio, los huecos fotogenerados deben estar en niveles de potencial redox más positivos. Esto quiere decir que las especies con un potencial de reducción más bajo (más positivo) obtendrán electrones (es decir, son reducidas) y los que tienen un potencial de reducción más alto (más negativo) perderán electrones (es decir, son oxidadas). Con el fin de reducir el CO₂ en CO o hidrocarburos, se requiere que los electrones en el semiconductor tengan un potencial químico más negativo, mientras que para la oxidación del agua, los huecos deben estar en el nivel de potencial más positivo.

- (vi) El pH de la solución también tiene un papel importante, ya que por encima de 5, el CO₂ está presente como un ion carbonato (CO₃²⁻), un buen eliminador del hueco generado.

Las ecuaciones siguientes muestran las vías para la generación de combustibles y los potenciales relacionados a un pH = 7¹¹.

Reacción	Potencial estándar de reducción E° (V) (EEH)
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+0.81
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

3.2.3 Teoría de la banda prohibida

Los niveles de energía se agrupan en forma de bandas. La teoría de la banda prohibida o *band-gap*, propone dos bandas en un sólido cristalino: la banda de conducción (los electrones de conducción son los que se han promovido a niveles energéticos vacíos, lo que da lugar a su mayor movilidad y, eventualmente, da origen a las corrientes eléctricas); y la banda de valencia (los electrones de valencia en un átomo, son los que se encuentran en el nivel energético más externo y ellos permiten los enlaces entre los átomos en los compuestos o entre átomos del mismo tipo en una molécula o un cristal) que están separadas por una brecha energética también llamada banda prohibida, la cual es una zona que no puede ser ocupada por los electrones¹².

En los aislantes, la banda de conducción y la banda de valencia están separadas por un *band-gap* mayor a 3 eV. En los conductores, sin embargo, aparentemente hay ausencia del *band-gap* debido al solapamiento de orbitales moleculares. Los semiconductores tienen una banda prohibida relativamente pequeña y se pueden distinguir fácilmente de los aislantes. Por lo general, en los semiconductores ha sido considerado un valor de 3 eV como el límite más alto de brecha energética de la banda prohibida. Sin embargo, algunos semiconductores como el ZnO y TiO₂ poseen intervalos de banda más grandes que el estándar.

3.3 Materiales metal orgánicos

Las estructuras metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), también conocidas como polímeros de coordinación porosos o PCP, son una clase de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen un metal (también conocidas como unidades de construcción secundarias, o SBUs por sus siglas en inglés) y ligandos orgánicos (Figura 1). Debido a su capacidad de ajuste estructural y funcional, el tema de las MOFs se ha convertido en una de las áreas de rápido crecimiento en la química¹³.

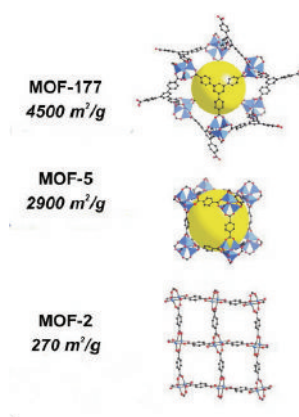


Figura 1 Ejemplos de estructuras metal-orgánicas¹³

Estos materiales por lo general presentan hasta 10,000 m²g⁻¹ de superficie específica, y 1 cm³/g de volumen específico de poro, los que se encuentran entre los valores más altos registrados para cualquier material. También tienen una estructura abierta muy amplia en la que el espacio libre disponible para las moléculas huésped, puede alcanzar hasta el 90% del volumen del cristal¹⁴.

También poseen otras características estructurales por las cuales se pueden clasificar en cuatro subconjuntos: de estructura rígida, estructura flexible/dinámica, de superficie funcionalizada, y de sitios metálicos abiertos. Los de estructura rígida por lo general tienen porosidad estable y robusta (conservan su porosidad), mientras que las MOFs con estructuras flexibles muestran cambios considerables

cuando se insertan o eliminan moléculas huésped y responden a estímulos externos, como presión y temperatura, una característica que está ausente en los adsorbentes tradicionales, como zeolitas y carbones activados¹⁵.

3.3.1 Síntesis de las MOFs

Normalmente, la síntesis de las MOFs se lleva a cabo con un disolvente a temperaturas que oscilan desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 250 °C¹⁶. La energía o calor necesario para la síntesis por lo general proviene de un horno, pero también se puede inducir a través de otros generadores de calor como: un potencial eléctrico, radiación electromagnética, ultrasonido, o mecánicamente. La fuente de energía está estrechamente relacionada con el tiempo de síntesis, la presión, y la energía por molécula introducida en un sistema. Cada uno de estos parámetros puede tener una fuerte influencia sobre el producto formado y su morfología¹⁷.

Método Solvotérmico

Los métodos solvotérmico o no solvotérmicos representan el tipo de reacción que utilizan. En el solvotérmico las reacciones se llevan a cabo en recipientes cerrados (autoclaves) cerca del punto crítico del disolvente. En los no solvotérmicos las reacciones son simples y tienen lugar por debajo o en el punto de ebullición a presión ambiente.

Estos métodos son bien conocidos para hacer crecer cristales moleculares o iónicos simples, ya que es posible optimizar las condiciones de reacción, es decir, la tasa de nucleación y crecimiento de los cristales. Para hacer crecer cristales a partir de una solución, la concentración de los reactivos tiene que ser ajustada de una manera que supere la concentración crítica de nucleación. Esto se logra comúnmente por el cambio de la temperatura o por evaporación del disolvente.

Una vez que se forman partículas que exceden el radio crítico, el crecimiento de cristales se lleva a cabo¹⁸.

Algunas MOFs prominentes, incluso se han obtenido a temperatura ambiente con sólo mezclar los precursores; por ejemplo, MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 y ZIF¹³.

Sin embargo, este método tiene inconvenientes como lo es su largo periodo de síntesis dado que puede durar días o semanas en obtener un material. Además, cuando el material a sintetizar es térmicamente sensible, es un método poco recomendado.

3.3.2 Estado del arte de las MOF's en fotocátalisis

Actualmente, las MOFs son de gran interés debido a que algunas presentan propiedades fotocatalíticas, las cuales permiten la formación de los portadores de carga (huecos h⁺ y electrones e⁻) que son producidos por la absorción de energía igual o mayor a la banda prohibida (E_g)¹⁹. Sin embargo, estos materiales por su particular estructura y naturaleza orgánica deben tomarse en cuenta algunas consideraciones adicionales y complementarias a los semiconductores metálicos comunes:

- Sobre la absorción de luz y fotoexcitación. Las MOF con propiedades fotosensibles pueden tener un papel activo pues los ligandos orgánicos y los centros metálicos pueden absorber fotones y convertir un estado excitado fotogenerado y transferir electrones por parte del ligando al centro metálico^{20,21,22}. Tanto el ligando como el centro metálico también pueden ser portadores de grupos cromóforos. En un espectro de UV-Vis las bandas de absorción pueden ser atribuidas a transiciones π - π^* , las cuales son distintas a las originadas en el anillo bencénico de los ligandos orgánicos o transferencias de carga metal-ligando (MLCT por sus siglas en inglés) o ligando-metal (LMCT por sus siglas en inglés). Por lo tanto en estos semiconductores orgánicos la teoría de bandas no es suficiente para

explicar las transiciones electrónicas y absorción de luz, por lo que es necesario utilizar la teoría de orbitales moleculares. En el cual la diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado de más energía (*HOMO* de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y orbital molecular no ocupado de más baja energía (*LUMO* de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) determinan la energía de la banda prohibida de estos fotocatalizadores²³.

- Sobre la eficiencia de estos procesos. Estos dependen principalmente del tipo de material, su cristalinidad y el tamaño de partícula. Por ejemplo, la alta movilidad de carga se asocia comúnmente con materiales semiconductores altamente cristalinos, en los que se observa movilidad de carga orientada. Los nanocristales semiconductores con tamaños de partícula pequeños generalmente poseen un rendimiento de transferencia de carga satisfactorio; sin embargo, si las partículas son demasiado pequeñas, entonces la recombinación puede ocurrir debido a defectos superficiales mejorados²⁴. La recombinación de los portadores de carga, es un proceso en el que los electrones y huecos fotogenerados se recombinarán y, como resultado, liberarán energía que se obtuvo durante la excitación en forma de fluorescencia o calor. En general este proceso puede evitarse en gran medida disminuyendo el tamaño de partícula del fotocatalizador.

En la síntesis de las MOFs, los ligandos más comunes son aromáticos policarboxilatos, pues debido a su exceso de electrones, después de absorber fotones puede transferir estos a los centros metálicos unidos a ellos^{25,26}. Además, los ligandos tienen bandas de absorción intensas centradas a una longitud de onda de 250 nm y dependiendo de los sustituyentes, ésta se puede desplazar hasta los 300 nm e inclusive hasta la región en el visible, por lo cual el uso de materiales MOFs como fotocatalizadores, es un campo muy amplio y emergente. Con la sustitución adecuada de ligandos es posible para diseñar una MOF que presente respuesta a la luz visible.

Un ejemplo claro, es la sustitución del ligando orgánico ácido tereftálico (H₂BDC), por el ácido 2-aminotereftálico (NH₂ H₂BDC) cuyo grupo amino (-NH₂) introduce

estados interbanda, por medio de los cuales la absorción se lleva a cabo en el espectro del Visible, sin modificar la estructura cristalina de la MOF.

La introducción del grupo amino en la banda de absorción en el visible, permite una mayor absorción de fotones y por lo tanto un aumento en la eficiencia del tratamiento fotocatalítico para la generación de hidrógeno.

Otra razón que justifica el uso de las MOFs en la fotoreducción de CO₂, es la presencia de sitios abiertos de metal (metal-sites open) que mejoran el rendimiento, proporcionándoles un mecanismo para la separación de pares polares/no polares, tales como el CO₂/CH₄. El mecanismo de adsorción selectiva puede ocurrir debido a la coordinación del CO₂ al centro metálico, es decir por ejemplo en el Cu-BTC, O=C=O...Cu²⁺ (27).

4 Justificación

El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero el cual es emitido al ambiente en grandes cantidades, debido principalmente a la combustión desmedida de combustibles fósiles. Como se sabe este gas es uno de los responsables del calentamiento global y causante de graves problemas al planeta. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos que muchos países han estado realizando en disminuir la emisión de este gas, está siendo muy difícil. Por lo que se tiene la necesidad de usar este gas en la síntesis de productos de valor agregado mediante la fotosíntesis artificial. La fotosíntesis artificial simula la fotosíntesis natural de las plantas; sin embargo, en la fotosíntesis artificial es necesario el uso de un fotocatalizador. En este trabajo se propone sintetizar materiales nanoestructurados de amino-nano-MOFs, los cuales presentan propiedades fotosensibles que serán de gran utilidad en la reacción fotocatalítica, dado que permitirán disminuir la banda prohibida, permitiendo de esta manera aumentar la cantidad de portadores de carga responsables de llevar a cabo la reducción del CO₂ a los productos deseados.

Objetivos

4.1 Objetivo General

Obtener productos de valor agregado mediante la reacción de reducción de CO₂ y agua usando materiales amino nanoestructurados metal-orgánicos.

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar materiales amino nanoestructurados MOFs mediante el método de síntesis solvotérmico/hidrotérmico.
- Caracterizar los materiales mediante diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno a -196 °C, microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopias UV-Vis, FTIR y Raman, espectroscopia Raman *in situ*, análisis termogravimétrico y termodesorción programada de CO₂ (CO₂-TPD).
- Evaluar los materiales en dos sistemas de reacción: batch y continuo. Identificar y cuantificar los productos de la reacción mediante cromatografía de gases.
- Determinar la estabilidad térmica de los materiales mediante espectroscopia Raman *in situ*.

5 Metodología experimental

5.1 Síntesis por el método solvotérmico/hidrotérmico

Se sintetizaron dos tipos de estructuras metal orgánicas (MOF); el convencional y el amino (NH₂ MOF), para ambos se establecieron tres tiempos de síntesis; 6, 12 y 20 horas, con el objetivo de disminuir el tamaño de partícula.

Los materiales sintetizados fueron: MIL-125 (Ti), NH₂-MIL-125(Ti), UiO-66 (Zr), NH₂ UiO-66 (Zr), MIL-101 (Fe) y NH₂ MIL-101 (Fe). A continuación se describe detalladamente los procedimientos solvotérmicos utilizados para cada uno de los materiales.

5.1.1 MIL-125 (Ti) convencional y NH₂ MIL-125 (Ti)

MIL-125 (Ti) convencional: se pesaron 2.5089 g de ácido tereftálico (*H₂BDC*, 98% *Sigma Aldrich*) y se adicionaron en 45 mL de N,N-dimetilformamida anhidro (*DMF anhidro*, 99.8% *Sigma Aldrich*) a temperatura ambiente en agitación constante hasta disolver completamente el ácido. Posteriormente, se agregaron 5 mL de metanol anhidro (*MeOH anhidro*, 99.8% *Sigma Aldrich*) y 2.6078 g de isopropóxido de titanio IV (*TTIP*, 97% *Sigma Aldrich*), la mezcla se mantuvo en agitación durante 10 minutos. La disolución anterior se colocó en un “*liner*” de teflón en autoclave y se llevó a la estufa a 150 °C durante X tiempo (*X* = 6, 12 y 20 horas) en una mufla a temperatura programada. Finalmente, se realizaron dos lavados con DMF y dos con MeOH para intercambiar el DMF ocluido en la estructura, y se secaron durante 12 horas a 150 °C en un horno de calentamiento convencional²⁸.

NH₂ MIL-125 (Ti): Un procedimiento similar a la síntesis del respectivo MOF convencional se llevó a cabo, en el cual se pesaron 1.0850 g de ácido amino tereftálico (NH₂ H₂BDC, 98% *Sigma Aldrich*) y se adicionaron en 30 mL de N,N-dimetilformamida anhidro (DMF anhidro, 99.8% *Sigma Aldrich*) a temperatura ambiente en agitación hasta disolver. Posteriormente, se agregaron 0.8656 g de isopropóxido de titanio IV (TTIP, 97% *Sigma Aldrich*) y 30 mL de metanol anhidro (MeOH anhidro, 99.8% *Sigma Aldrich*) y se mantuvo en agitación durante una hora. La disolución anterior se colocó en un “liner” de teflón en autoclave y se llevó a la estufa a 150 °C durante X tiempo (X = 6, 12 y 20 horas). Finalmente, se realizaron dos lavados con DMF y dos con MeOH para intercambiar el DMF ocluido en la estructura, y se secó durante 16 horas a 150 °C en un horno de calentamiento convencional. El grupo amino le da un color amarillo al material²⁹.



Figura 2 Imágenes de los sólidos obtenidos del NH₂ MIL-125 (izquierda) y MIL-125 (derecha)

5.1.2 UiO-66 (Zr) convencional y NH_2 UiO-66 (Zr)

UiO-66 convencional: Se midieron 16.6 mL de DMF y 0.5533 g de H_2BDC y se mezclaron en un matraz de bola con agitación constante a temperatura ambiente hasta disolver. Posteriormente, se agregaron a la disolución anterior 1.0733 g de zirconio (IV) oxiclورو octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$ Sigma Aldrich) y 0.2 mL de ácido clorhídrico (HCl , 36.5 - 38% J. T. Baker) como agente modulante, el cual también se ha estudiado que reduce el tamaño de partícula en UiO-66³⁰. La disolución anterior se colocó en un baño de arena con sistema de recirculación para evitar que el DMF se evapore, a 150 °C durante 20 h (Figura 3).

El sólido obtenido se filtró y lavó dos veces con DMF y una vez con MeOH durante 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se secó a 100 °C durante 12 horas.

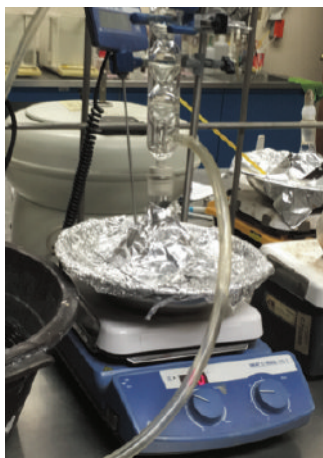


Figura 3 Sistema de recirculación en baño de arena para síntesis solvotérmico

NH_2 UiO-66 (Zr): Un procedimiento similar al convencional se llevó a cabo, únicamente se realizó una corrección de peso molecular al utilizar NH_2 H_2BDC en lugar de H_2BDC , los cálculos para este paso se muestran a continuación:

$$\left(\frac{0.5533 \text{ g } H_2BDC}{166.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} H_2BDC} \right) \left(181.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}} NH_2H_2BDC \right) = 0.6033 \text{ g } NH_2H_2BDC$$

Entonces para el caso del NH₂ UiO-66, se pesaron 0.6033 g de NH₂ H₂BDC.

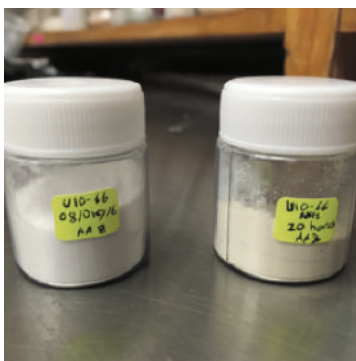


Figura 4 Imágenes de los sólidos obtenidos del UiO-66 (izquierda) y NH₂ UiO-66 (derecha)

5.1.3 MIL-101 (Fe) convencional y NH₂ MIL-101 (Fe)

MIL-101 convencional: Se disolvieron a temperatura ambiente 0.210 g (1,24 mmol) de H₂BDC en 15 mL de DMF. Posteriormente, se añadieron 1.379 g (2.5 mmol) de cloruro de hierro (*FeCl₃·6H₂O*, 97% *Sigma Aldrich*) y la mezcla se colocó durante diez minutos en ultrasonido para mezclar y disolver completamente los componentes. Esta disolución se colocó en un “*liner*” de teflón y un autoclave a 110 °C durante *X* tiempo (*X* = 6, 12 y 20 horas) en una mufla de temperatura programada. El sólido obtenido se centrifugó y lavó con 50 mL de etanol (EtOH) en agitación y calentamiento a 60 °C durante 30 minutos. Finalmente, el sólido fue secado a 70 °C durante toda la noche³¹.

NH₂ MIL-101(Fe): Se realizó el mismo procedimiento que para el MIL-101(Fe) convencional. Excepto que se calcularon los gramos de NH₂ H₂BDC requeridos para el mismo el número de moles:

$$(1.24 \text{ mmol}) \left(181.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{NH}_2\text{H}_2\text{BDC} \right) = 0.2246 \text{ g NH}_2\text{H}_2\text{BDC}$$

Entonces para el caso del NH₂ MIL-101, se pesaron 0.2268g de NH₂ H₂BDC, por corrección de pureza de reactivo.



Figura 5 Imágenes de los sólidos obtenidos de MIL-101 (izquierda) y NH₂ MIL-101 (derecha)

5.2 Técnicas de caracterización y equipos utilizados

La estructura y tamaño de cristal (Ver apéndice 8.2) se determinaron mediante los análisis de difracción de rayos-X en un equipo Philips X'Pert PRO (Philips) usando una radiación CuK_α ($\lambda=0.1541$ nm). Las muestras se examinaron en un intervalo de 4 a 50° (2 θ) con un tamaño de paso de 0.02 °/min y a una velocidad de 0.4 °/min.

Las propiedades texturales de los materiales fueron obtenidos mediante la fisisorción de nitrógeno a -196 °C en un equipo BELSORP-Max (BelJapan). Las muestras se pretrataron durante 12 horas a 150 °C en flujo de nitrógeno para liberar los poros de solventes.

El análisis de adsorción-desorción de CO₂ se realizó en un equipo BELSORP-Max (BelJapan) a 25 °C. Previo a los análisis, las muestras fueron pretratadas por 12 horas a 150 °C en flujo de nitrógeno para liberar los poros de solventes u otras sustancias presentes en los mismos.

La morfología y tamaño de las partículas se determinaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo Zeiss SUPRA 55 VP. La composición elemental de los materiales se obtuvo mediante un microanálisis EDX (Figura 6).

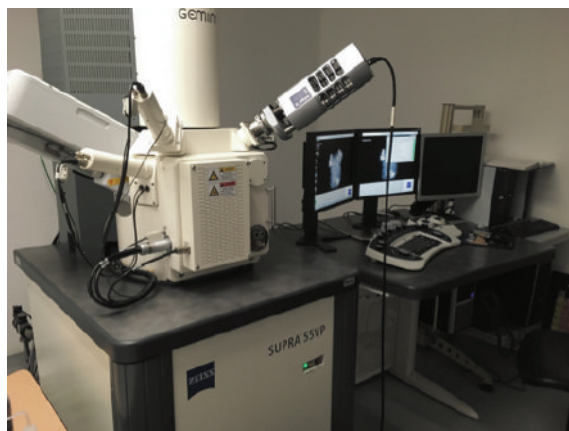


Figura 6 Microscopio electrónico Zeiss SUPRA 55 VP

La banda prohibida de las muestras se determinó en un espectrómetro UV-Vis Varian, Cary 1G por el modo de reflectancia difusa (Kubelka-Munk), en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm. (Ver apéndice 8.3)

Los análisis de espectroscopia IRTF se realizaron en un equipo Thermo Nicolet 700, operado en un intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. El método utilizado fue el de pastilla utilizando bromuro de potasio (KBr) como dispersante.

Finalmente, los análisis de espectroscopia Raman y Raman *in situ* se realizaron en un espectrómetro micro Raman InVia (Renishaw) (Figura 7). Los espectros se obtuvieron usando un láser verde (532 nm, 1% potencia), en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹, 5 acumulaciones de 10 segundos. Para la espectroscopia Raman *in situ* se utilizó una celda Linkam a alta temperatura con flujo de nitrógeno y una velocidad de aumento de temperatura de 5°/min.

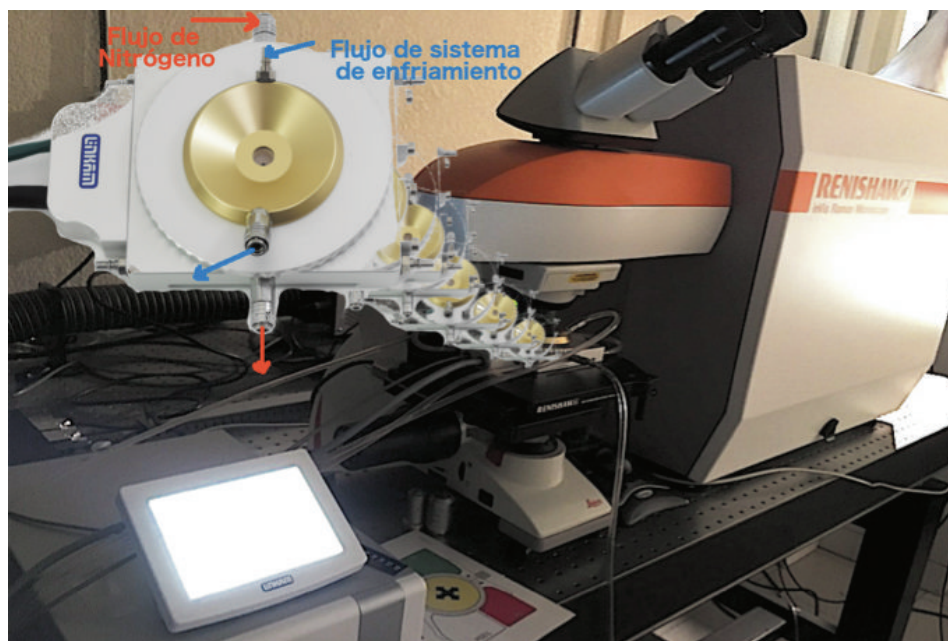


Figura 7 Espectrómetro micro Raman InVia (Renishaw) y celda Linkam

5.3 Evaluación fotocatalítica

5.3.1 Reacción en sistema batch

Una vez sintetizados los materiales, éstos fueron evaluados utilizando el sistema de reacción mostrado en la Figura 8.



Figura 8 Sistema batch utilizando la lámpara de luz visible y el reactor de vidrio

Para llevar a cabo la reacción se realizó la siguiente metodología:

1. Se pesó la cantidad exacta de catalizador
2. Se agregó el agua y el catalizador al reactor (matraz de tres bocas con una cara plana)
3. Se dispersó el catalizador en el medio mediante 10 minutos en ultrasonido (*Bransonic ultrasonic 1510 70W*) (Figura 9)



Figura 9 Dispersión del catalizador con ultrasonido

4. La disolución anterior se colocó en el sistema donde se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente y agitación constante. Este cuenta con un compartimiento cubierto de papel aluminio que permite a la luz ser dirigida hacia el reactor y por lo tanto haya menos pérdidas de radiación lumínica.
5. Al sistema completamente cerrado se le colocó una línea de CO_2 en la boca del centro del reactor y se dejó por 30 minutos en oscuridad, posteriormente se hace incidir la luz (Figura 10). Se tomaron alícuotas cada determinado tiempo (Tabla 1), se filtraron y colocaron en el sistema de análisis.



Figura 10 Flujo CO_2 durante 30 minutos en oscuridad

6. Los productos de la reacción se cuantificaron mediante cromatografía de gases con un equipo *HP 6890 Series* equipado con un detector FID y un autosampler de muestras líquidas automatizado (*7683B ALS, Agilent Technologies*)

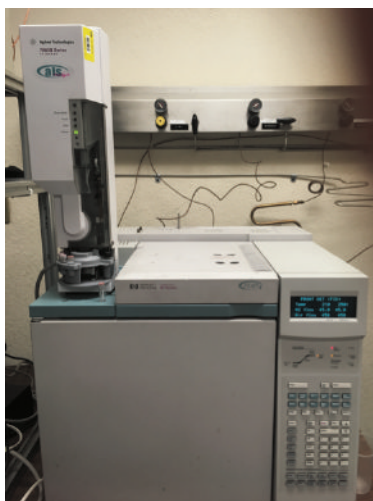


Figura 11 Cromatógrafo de gases HP6890

7. Al terminar la reacción, el catalizador es recuperado mediante centrifugación y secado en un horno a una temperatura menor a 100°C.

Posteriormente, los materiales usados fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X

Nota: los pasos del 2 al 4 son llevados a cabo en condiciones de oscuridad, hasta que la lámpara fue encendida después de haber inyectado CO₂ durante 30 minutos (tiempo cero en la Tabla 1).

Tabla 1 Tiempos de muestreo para seguimiento de productos de reacción

tiempo (min)	Detalles del muestreo
-	Después de los 10 minutos de ultrasonido
0	Después de 30 minutos de inyectar el flujo de CO ₂ en condiciones de oscuridad
10	Después de 10 minutos de haber encendido la fuente de luz
30	Después de 30 minutos de reacción
60	1 hora de reacción
120	2 horas de reacción
180 (3h)	3 horas de reacción
240 (4h)	4 horas de reacción
300 (5h)	5 horas de reacción
360 (6h)	6 horas de reacción
420 (7h)	7 horas de reacción
480 (8h)	8 horas de reacción

Condiciones de reacción

Se evaluaron todos los materiales con una lámpara de luz UV con una longitud de onda de **365 nm** (Ver apéndice 8.4.1). Para esto se utilizó el reactor de cuarzo y las siguientes condiciones de trabajo (Figura 12):

- Flujo de CO₂ de 10 mL/min
- 40 mL de H₂O desionizada
- 20 mg de catalizador
- 5 cm de distancia entre la fuente de luz y el reactor



Figura 12 Reacción en sistema batch utilizando la lámpara de luz UV y el reactor de cuarzo

5.3.2 Reacción en flujo continuo

Los materiales que mostraron las mejores conversiones catalíticas en sistema batch, fueron evaluados en flujo continuo utilizando un reactor de lecho fijo de cuarzo.

En este sistema se utilizó un borboteador de vidrio (Figura 13), el cual se llenó de agua desionizada (DI) y se hizo pasar un flujo constante de CO_2 . Por otro lado, el borboteador tiene un sistema de recirculación por donde se hizo pasar agua que oscilaba entre los 80 y 90 °C, con el fin de calentar el agua DI del borboteador y así obtener vapor de agua saturado de CO_2 .

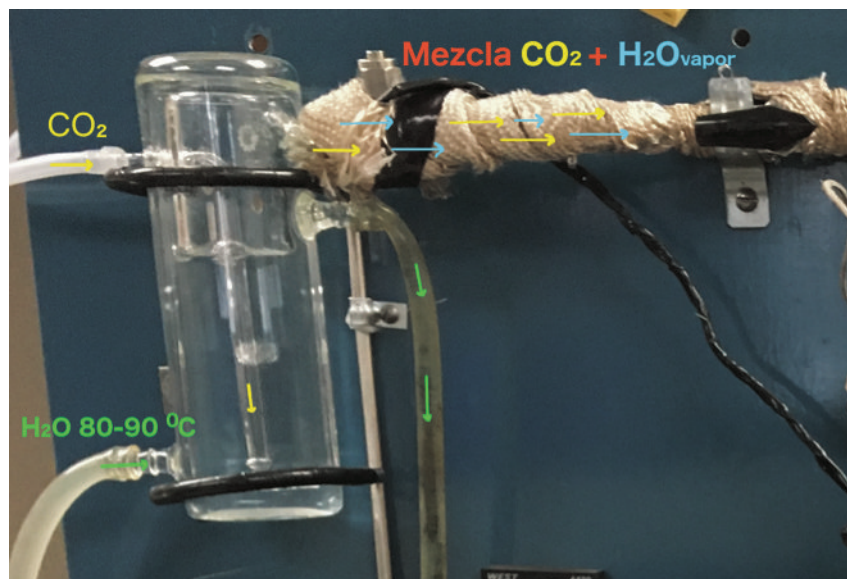


Figura 13 Borboteador de vidrio para obtener vapor de agua saturado de CO_2

El gas sobresaturado servirá como gas de arrastre para conducir la mezcla agua- CO_2 a una tubería de acero precalentada permitiendo mantener el agua en fase vapor a través de la línea hasta llegar al reactor de cuarzo.

Posteriormente, el reactor se colocó dentro de una cámara cubierta de aluminio con dos orificios a los costados por donde incidió la radiación lumínica y finalmente a la salida del reactor se colocó un condensador para obtener los productos de la reacción en fase líquida (Figura 14).



Figura 14 Sistema de reacción con flujo continuo

Para llevar a cabo la reacción se realizó la siguiente metodología:

1. Se pesó la cantidad exacta de catalizador y se colocó en el reactor de cuarzo
2. El reactor se cubrió de aluminio y puesto en el sistema donde se llevó a cabo la reacción a temperatura ambiente (Figura 15)
3. Después de una hora de hacer pasar la mezcla $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$ por el reactor en oscuridad; se tomó la primer alícuota del condensador a la cual se le llamó el blanco o tiempo cero
4. Los productos de la reacción fueron determinados mediante cromatografía de gases tomando una muestra cada hora, hasta cumplir 8 horas de reacción
5. Al terminar la reacción, el catalizador es recuperado mediante centrifugación y secado en un horno a la temperatura de secado utilizada en el método de síntesis
6. Se caracterizaron los materiales usados mediante difracción de rayos-X



Figura 15 Reactor cubierto de aluminio para obtener el blanco de reacción

Condiciones de reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación por sistema batch, se seleccionaron los catalizadores con los mejores rendimientos obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados a diferentes tiempos, los cuales se enlistan a continuación:

MIL-125 (Ti)

- MIL-125 6h
- NH_2 MIL-125 20h

UiO-66 (Zr)

- UiO-66 12h
- NH_2 UiO-66 6h

MIL-101 (Fe)

- MIL-101 6h
- NH_2 MIL-101 20h

Posteriormente, se evaluaron los catalizadores en dos pruebas; una con lámpara de luz UV a una longitud de onda de 365 nm y otra con luz visible (Ver apéndice 8.4.1). (Figura 16)

Para esto se utilizó el reactor de lecho fijo de cuarzo y las siguientes condiciones de trabajo:

- Flujo de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$: 10 mL/min
- Catalizador: 20mg

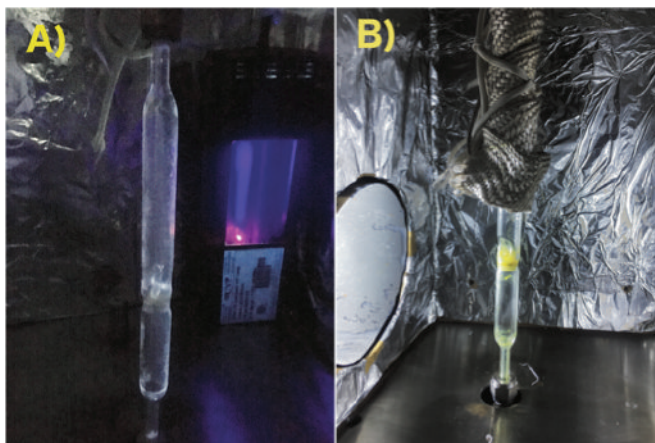


Figura 16 Evaluación catalítica con luz UV A) y luz visible B)

6 Resultados y discusiones

6.1 Materiales MIL-125 (Ti) y NH₂ MIL-125 (Ti)

Se caracterizaron los materiales con centros metálico de titanio llamados MIL-125 y el NH₂ MIL-125, por difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y Raman *in situ* con temperatura variable, espectrofotometría UV-Vis, adsorción de CO₂, fisorción de nitrógeno a -196 °C y Microscopia Electrónica de Barrido.

6.1.1 Análisis estructural

Meenakshi y colaboradores fueron los primeros en reportar este material, nombrándolo MIL por ser un Material del Instituto Lavoisier. Ellos lograron su síntesis mediante el método solvotérmico utilizando dimetilformamida (DMF) y metanol como solventes, y tetraisopropóxido de titanio como precursor metálico a 150°C, obteniendo un sólido cristalino blanco al que nombraron MIL-125 con la formula química Ti₈O₈(OH)₄(O₂C-C₆H₄-CO₂)₆³².

En la unidad básica metálica se encuentra un anillo formado por ocho átomos de titanio, donde cada átomo de Ti está coordinado con 6 átomos de oxígeno formando octaedros (Figura 17). El anillo de la unidad fundamental esta enlazado a 12 moléculas de HBDC Ti₈O₈(OH)₄(CO₂)₁₂, 4 carboxilatos en la parte superior, 4 carboxilatos en la parte inferior y 4 carboxilatos en el plano medio³³.

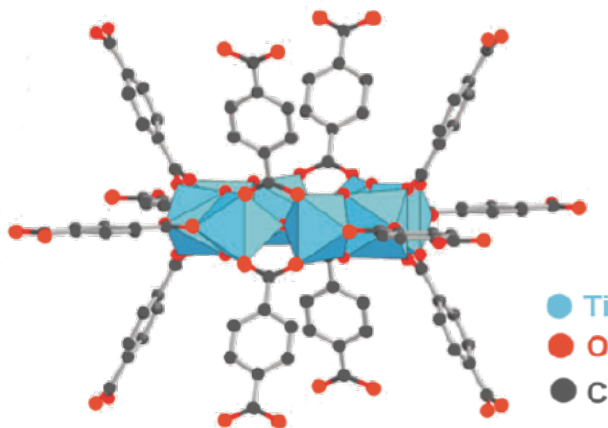


Figura 17 MIL-125: Clúster metálico Ti₈O₈(OH)₄(CO₂)₁₂ con los enlazadores orgánicos HBDC³³

La Figura 18, muestra los patrones de difracción de rayos-X de las series MOF MIL-125(Ti) y NH₂ MIL-125(Ti) para cada tiempo de síntesis utilizado. Como se puede observar todos los difractogramas son similares y característicos de estos materiales con picos en $2\theta = 6.7^\circ, 9.7^\circ, 11.6^\circ, 13.5^\circ, 15.0^\circ, 15.3^\circ, 16.5^\circ, 17.8^\circ, 18.0^\circ, 19.0^\circ, 19.4^\circ, 22.5^\circ, 23.4^\circ, 24.3^\circ, 24.9^\circ, 26.1^\circ, 29.6^\circ, 31.85^\circ, 32.5^\circ, 33.9^\circ$ y 34.1° , y similares a los reportados en la literatura³². Este material tiene una red tetragonal centrada en el cuerpo con un grupo espacial $I4/mmm$ y parámetros de red; $a=18.654 \text{ \AA}, b=18.65 \text{ \AA}, c=18.144 \text{ \AA}, v=6313.9 \text{ \AA}^3, \alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$ ²⁸.

Además, estos materiales son sintetizados comúnmente en un tiempo de reacción mayor a 20 horas; sin embargo, observamos que con 6 horas también obtenemos el sólido cristalino característico de estos materiales. Por lo que, concluimos que tanto los tiempos de síntesis elegidos y la presencia del grupo amino no modifican la estructura.

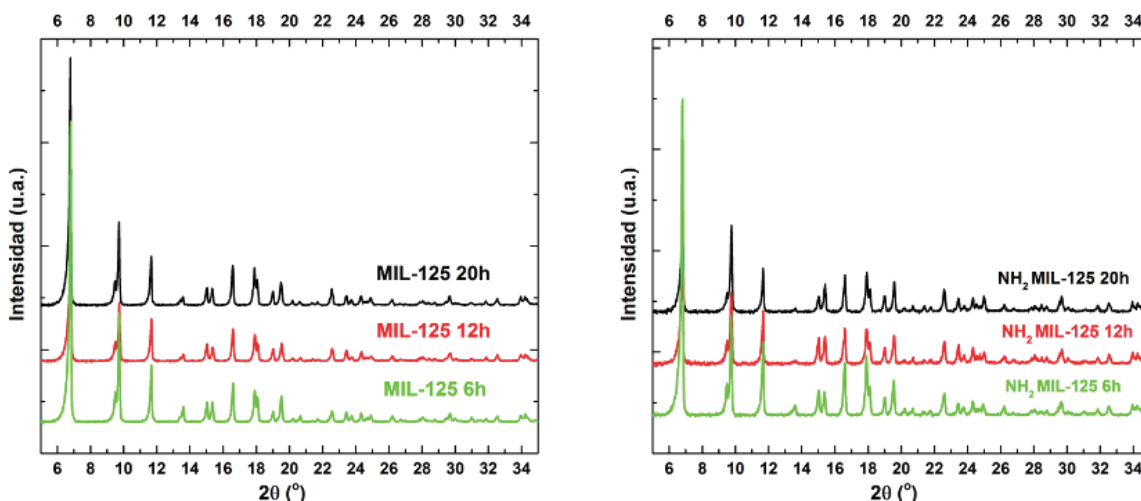


Figura 18 Patrones de difracción de rayos-X de las series de MIL-125 y NH₂ MIL-125

La Tabla 2 muestra los tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer utilizando el pico más intenso en $2\theta = 6.8^\circ$ observado en los patrones de difracción de rayos-X, atribuido a la estructura romboédrica de MIL-125³⁴. Todos los materiales muestran tamaños de partícula nanométricos, siendo las muestras MIL-125 20h, NH₂ MIL-125 20h y NH₂ MIL-125 6h las que presentan menor tamaño de cristal.

Tabla 2 Tamaño de cristal determinado mediante la ecuación de Scherrer para MIL-125 y NH₂
MIL-125; 20, 12 y 6h

<i>Material</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
MIL-125 20h	100.7
MIL-125 12h	134.9
MIL-125 6h	134.9
NH ₂ MIL-125 20h	100.7
NH ₂ MIL-125 12h	134.9
NH ₂ MIL-125 6h	100.7

6.1.2 Propiedades texturales y morfológicas

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196 °C muestran para todos los materiales isothermas tipo I (Figura 19), que de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) son características de materiales microporosos.

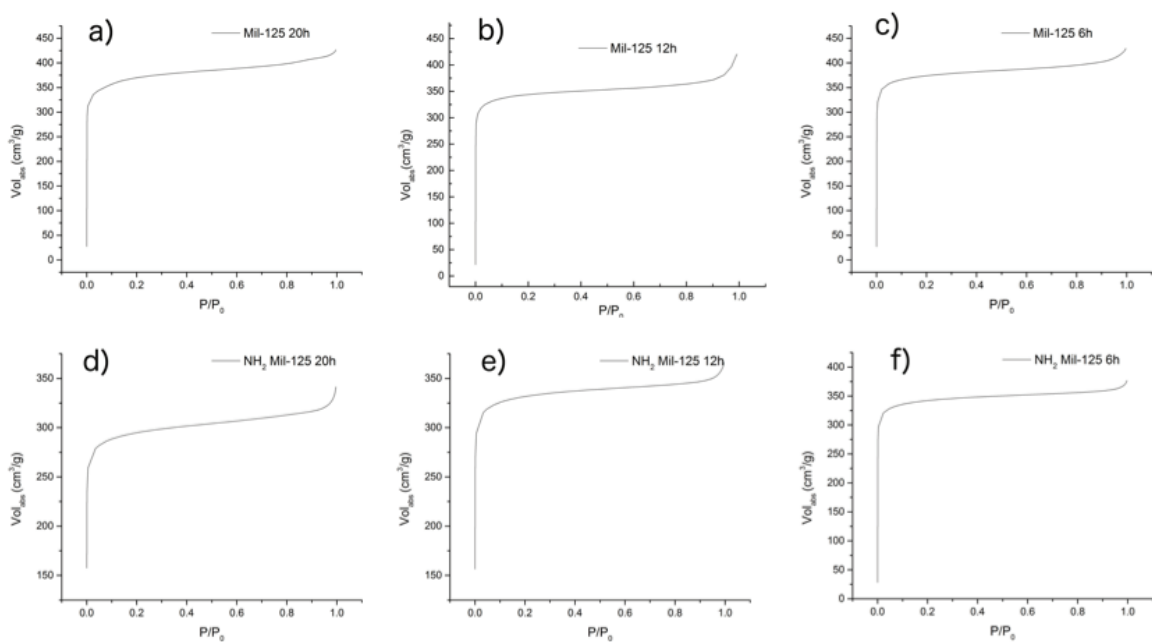


Figura 19 Isothermas de adsorción/desorción de MIL-125 20, 12 y 6h (a, b, c) y NH₂ MIL-125 20, 12, 6h (d, e, f)

La Tabla 3 muestra las áreas BET (Brunauer–Emmett–Teller), volumen y tamaño de los poros de las dos series. La muestra de MIL-125 de 12 horas de síntesis mostró la mayor área específica BET de 1206 m²/g, y un volumen y tamaño de los poros de 0.646 cm³ y 2.1 nm, respectivamente. Una mayor área específica podría desempeñar un papel importante en la mejora de la capacidad de absorción de la luz, así como una alta disponibilidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

Mientras una disminución del área específica y del volumen de los poros en los materiales NH₂ MIL-125 con respecto al convencional MIL-125 ha sido observado, siendo congruente debido a la presencia del grupo amino en el ligando orgánico.

Tabla 3 Resultados de área BET, volumen y tamaño de los poros para MIL-125 y NH₂ MIL-125; 20, 12 y 6h

	Tiempo de síntesis (horas)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
MIL-125	20	1140	0.202	1.5
	12	1206	0.646	2.1
	6	1169	0.155	1.8
NH₂ MIL-125	20	921	0.117	1.8
	12	1034	0.101	1.6
	6	1046	0.107	1.5

Los valores más bajos de volumen de poro obtenidos para los materiales MIL-125 6h y NH₂ MIL-125 20, 12 y 6h, es atribuido a una fracción amorfa de estos materiales, lo cual se pudo constatar por microscopia electrónica de barrido (Figura 20).

La fracción amorfa en las series MIL-125 es disminuida conforme aumenta el tiempo de síntesis Figura 20 a), b), c), y en las series con el grupo amino, en todas las micrografías se observan tanto fracciones amorfas de material como diversos tamaños de partícula. En ambos casos las partículas de morfología definida tienen un tamaño que va de entre 1 a 2 µm.

Las morfologías definidas en a) y b) de la Figura 20 muestran pastillas circulares y bipirámides truncas. Las micrografías c), d), e) y f) también muestran estas morfologías pero en su mayoría presentan una fracción amorfa de material. Estas morfologías también han sido reportadas por Shen Hu y colaboradores³⁵, quienes realizaron estudios variando la concentración de los reactivos utilizados en la síntesis solvotérmica de NH₂ MIL-125 para obtener diferentes morfologías; como resultado obtuvieron bipirámides tetragonales utilizando concentraciones altas de solvente, y conforme disminuyeron la concentración de éstos, observaron un aplanamiento de las puntas bipiramidales hasta obtener bipirámides truncas.

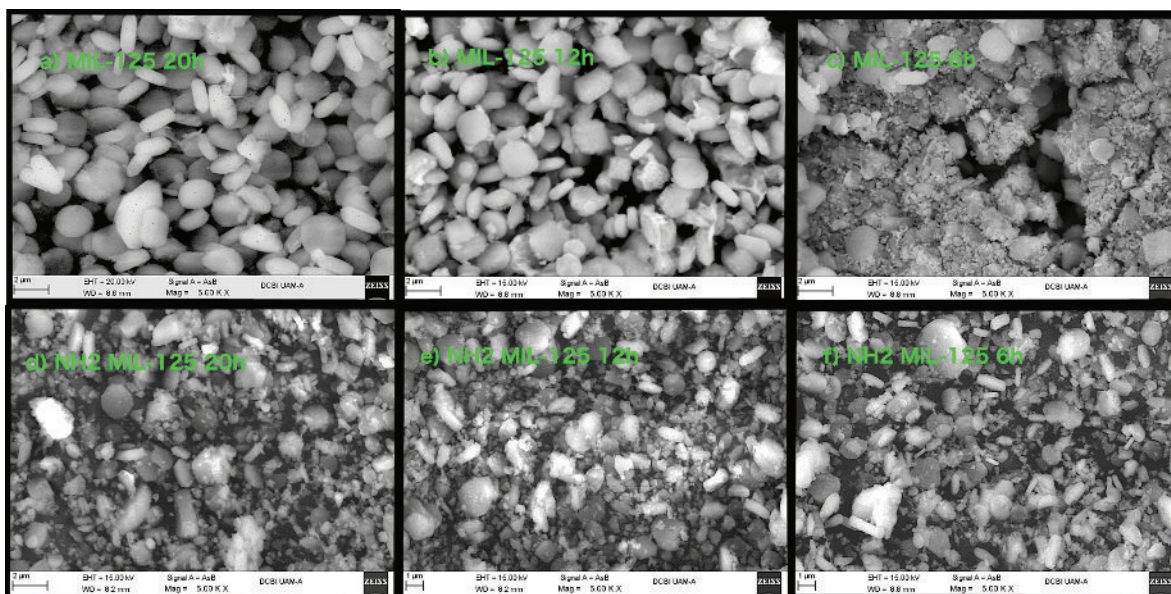


Figura 20 Micrografías (MEB) de las series de MIL-125 (a, b, c) y NH₂ MIL-125 (d, e, f)

6.1.3 Espectroscopia Raman y estabilidad térmica

La Figura 21 muestra los espectros Raman correspondientes a MIL-125 (Ti) y NH₂ MIL-125(Ti) para los diferentes tiempos de síntesis. En el caso de Mil-125 se detectaron bandas con desplazamiento Raman en 1610, 1442, 1424, 1138, 859, 729, y 626 cm⁻¹ (36, 37). Y para NH₂ MIL-125 las más intensas en 1626, 1581, 1442, 1424, 1253, 829, 798, 721, y 684 cm⁻¹ (38). En ambos espectros las bandas de

desplazamiento Raman a 729 y 721 cm⁻¹ se atribuyen a la especie de titanio en entornos de coordinación octaédrica de la estructura; es decir, cada átomo de titanio individual está conectado a seis átomos de oxígeno. Las bandas a 1610 y 1626 cm⁻¹ se asignan a la deposición de grupos carboxílicos formados en la estructura. Las bandas a 626, 1138, 1253, 1424 y 1442 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento simétrico y flexión de la especie de anillo octatómico de Ti-O-Ti-O. También, se observaron bandas en 1581 y 829 cm⁻¹ correspondientes a modos de flexión del grupo NH₂ de tijereo y torsión, respectivamente.

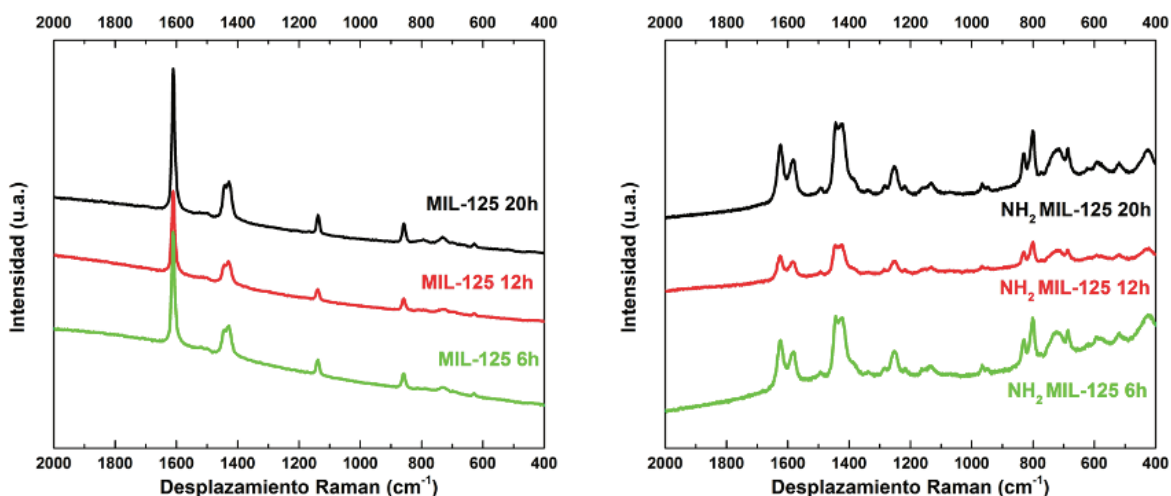


Figura 21 Espectrogramas Raman de las series de MIL-125 y NH₂ MIL-125

Por otro lado se realizó la espectroscopia Raman *in situ* con una celda de temperatura variable desde 25 °C hasta 650 °C, en flujo de N₂ (Figura 22). En cada una de las temperaturas se realizó el espectro Raman. Se observó que al incrementar la temperatura hasta 325 °C se mostró el espectro característico de este MOF. Al incrementar la temperatura hasta 400 °C, las bandas a 626 y 729 cm⁻¹ correspondientes a la interacción del clúster metal-ligando orgánico desaparecen, indicativo de la pérdida en la estructura del MOF. A temperaturas mayores de 400 °C, se observan las bandas correspondientes al carbono amorfo (1364 y 1521 cm⁻¹) debido a la descomposición del ligando orgánico. Por lo que la

temperatura aproximada de descomposición es de 400 °C, siendo muy similar a lo reportado en la literatura³⁹.

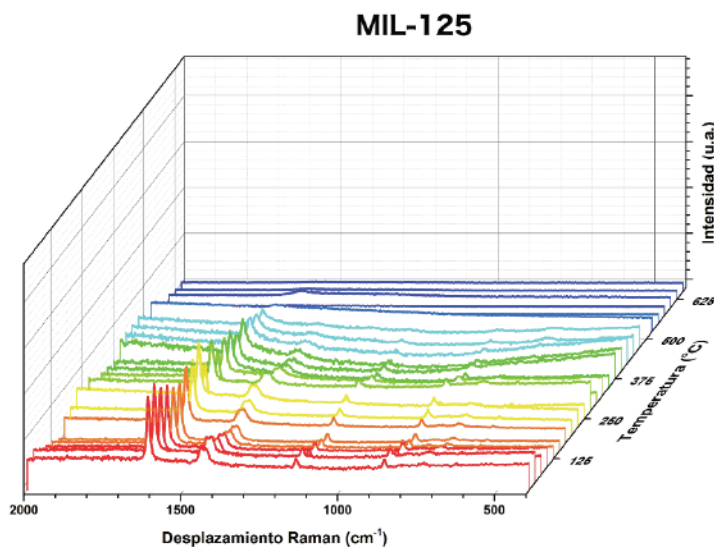


Figura 22 Raman *in situ* con temperatura variable (25-650°C) para determinar la estabilidad térmica de MIL-125

6.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF)

La Figura 23 muestra los espectros IRTF de los materiales MIL-125 y NH₂ MIL-125 sintetizados cada uno en tres tiempos, los cuales muestran las bandas características de los grupos vibracionales. En el caso del MOF MIL-125(Ti) convencional se observan bandas intensas en 3421, 1537, 1398, 1159, 1018, 754, 638, 541 cm⁻¹ ⁽²⁸⁾, y en el caso del NH₂ MIL-125 en 3436, 3367, 1529, 1429, 1382, 1255, 1160, 773, 644, 541 y 447 cm⁻¹ ⁽⁴⁰⁾.

La banda ancha que se encuentra alrededor de 3421 cm⁻¹ para el caso de MIL-125 corresponde a las vibraciones de moléculas libres atrapadas dentro de los poros, esta banda también se logra observar para NH₂ MIL-125 con un ensanchamiento entre 3436 y 3367 cm⁻¹ asignadas a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica respectivamente del grupo amino NH₂, además de

la banda en 1255 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace C-N característico de las aminas aromáticas, indicativo de estas especies en la serie de MOF NH₂ MIL-125.

En general las bandas que se encuentran alrededor de los 1600 y 1350 cm⁻¹ se pueden asignar al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxílico de la estructura coordinada con los átomos de Ti. Específicamente, las bandas correspondientes a 1537, 1529 y 1429 cm⁻¹ son asignadas al estiramiento asimétrico y las bandas 1429, 1398, 1382 cm⁻¹ al estiramiento simétrico del mismo.

Las bandas a 1018, 773 y 754 cm⁻¹ se pueden asignar a las vibraciones de los anillos de benceno. Las bandas cercanas a 644 y 638 cm⁻¹ se deben probablemente a los modos de flexión en el plano y fuera del plano de los grupos -COO.

Por último la región que comprende las demás bandas de entre 800 a 400 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de los enlaces O-Ti-O.

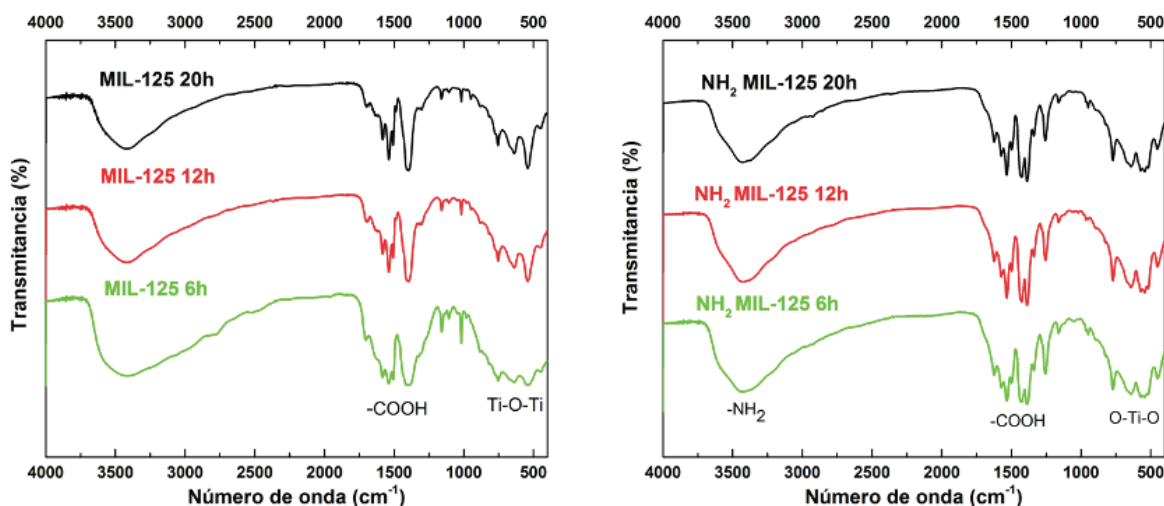


Figura 23 Espectros FTIR de las series de MIL-125 y NH₂ MIL-125

6.1.5 Espectroscopia UV-Vis

La Figura 24 muestra los espectros de absorción UV-Vis para los tres tiempos de síntesis del MIL-125 y NH_2 MIL-125, en la cual se puede observar, para ambos materiales, bandas de absorción con máximos centrados en longitudes de onda cercanas a 250 y 310 nm. En la MIL-125 convencional, la primer banda de absorción con máximo en 310 nm y extendida hasta los 350 nm es atribuida a la transferencia de carga oxígeno-metal (O-Ti) del ligando orgánico hacia el clúster metálico⁴¹. En el caso del NH_2 MIL-125 la influencia del grupo amino se puede observar con una banda adicional en el espectro; con un máximo centrado alrededor de 375 nm, y extendiéndose hasta los 500 nm de el espectro visible, siendo asociada al grupo cromóforo del ligando orgánico NH_2 BDC, y en donde la transferencia de carga oxígeno-metal se ve beneficiada por un efecto antena de los electrones libres en el grupo amino del ligando orgánico³⁴.

En cuanto a los diferentes tiempos de síntesis de cada material no se observa un cambio significativo en las propiedades ópticas.

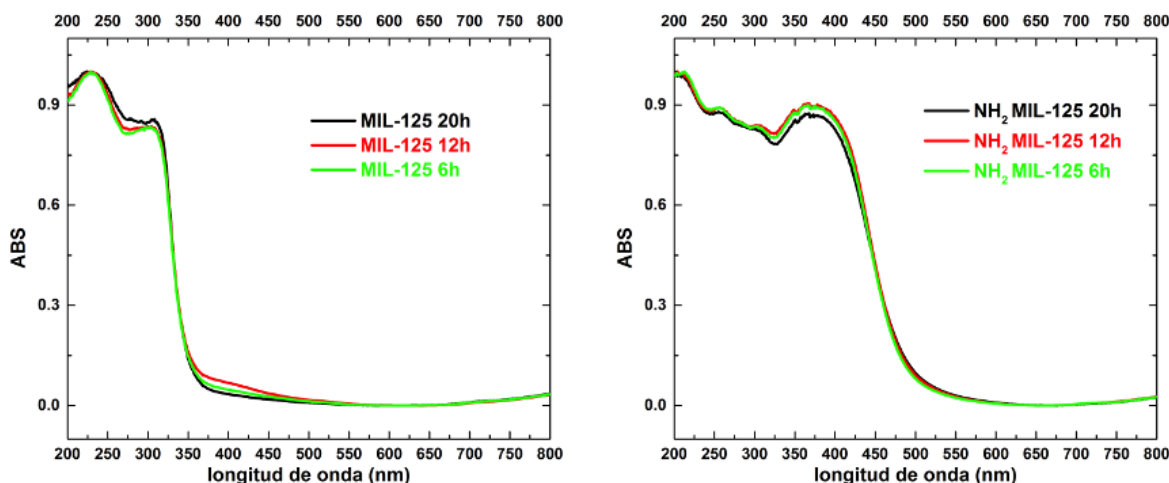


Figura 24 Espectros de UV-Vis de las series de MIL-125 y NH_2 MIL-125

En la Tabla 4 se observan los valores de banda prohibida para los materiales MIL-125 y NH_2 MIL-125 con los diferentes tiempos de síntesis y calculadas mediante la

ecuación de Tauc. Los materiales de la serie MIL-125 presentan una banda prohibida en la región del UV, mientras que los materiales con el grupo amino presentan una banda prohibida en la región del visible debido a la presencia del grupo amino Figura 24.

Tabla 4 Valores de banda prohibida mediante Kubelka-Munk para MIL-125 y NH₂ MIL-125; 20, 12 y 6h

	Tiempo de síntesis (horas)	Brecha energética indirecta (eV)	Brecha energética directa (eV)
MIL-125	20	3.60	3.78
	12	3.27	3.62
	6	3.28	3.74
NH₂ MIL-125	20	2.50	2.86
	12	2.57	2.81
	6	2.60	2.86

6.1.6 Adsorción de CO₂

A pesar de la disminución del área específica y el tamaño de poro en los materiales con el grupo amino NH₂ en el ligando orgánico; los análisis de adsorción de CO₂ a 25 °C muestran un aumento en su capacidad de adsorción de CO₂ con respecto al MIL-125 convencional (Figura 25). La muestra NH₂ MIL-125 20h mostró la mayor capacidad de adsorción de CO₂ con 76.2 cm³ de CO₂ adsorbido por gramo de catalizador a 1 atm. Mientras que para el MIL-125 convencional, el valor más alto obtenido fue para el catalizador sintetizado a 20 horas con 41.3 cm³/g.

En ambos materiales existe una fisisorción del CO₂ atraída principalmente por fuerzas de *Van Der Waals*⁴². También, se ha estudiado la quimisorción en estos materiales mediante termodesorción programada⁴³; donde se observó que existen sitios básicos débiles aunados a los átomos de oxígeno del ligando orgánico

localizado alrededor de los átomos de Ti, y en el caso de los NH_2 MIL-125 se ha observado que el grupo amino del ligando orgánico eleva la disponibilidad de sitios básicos de Lewis, y por lo tanto mejora la capacidad de adsorción de CO_2 .

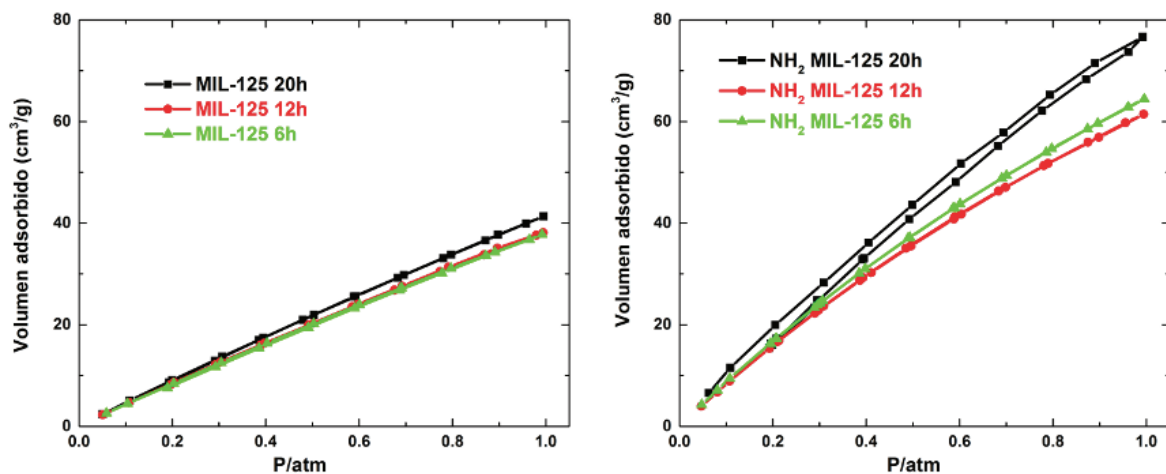


Figura 25 Isothermas de adsorción de CO_2 a 25°C de MIL-125 y NH_2 MIL-125; 20, 12 y 6h

6.1.7 Evaluación fotocatalítica

La teoría que describe las transiciones energéticas en las MOF's es la de los orbitales moleculares; en el caso del MIL-125 existen transiciones electrónicas ligando-metal a través de los orbitales moleculares de mas baja energía (LUMO por sus siglas en inglés) al de más alta energía (HOMO por sus siglas en inglés). El electrón fotoexcitado en el ligando orgánico es transferido al centro metálico generando huecos con carga positiva. El electrón transferido al centro metálico genera una reducción momentánea de Ti^{4+} a Ti^{3+} , transformándose éste en un agente reductor para el CO_2 y posteriormente oxidado a su estado natural en la oxoestructura de Ti^{4+} . Un proceso similar pasa en los huecos h^+ fotogenerados, donde se lleva a cabo la oxidación de las moléculas de agua. Este proceso es similar para NH_2 MIL-125, pero el grupo amino crea un efecto antena captor de fotones.

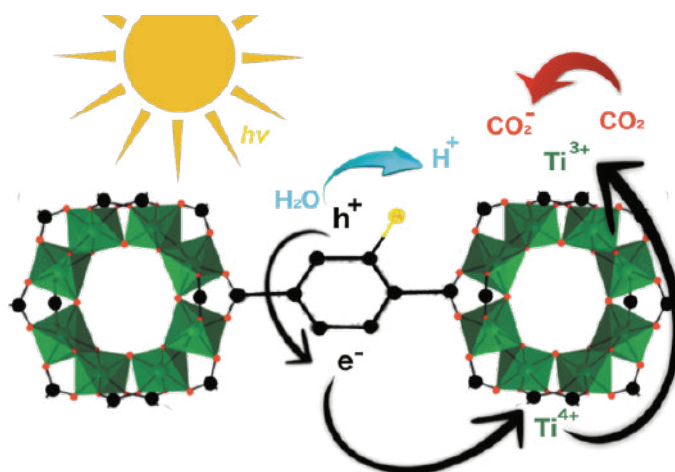


Figura 26 Esquema de la transferencia de carga ligando-metal en NH_2 MIL-125 para la fotorreducción de CO_2

La Figura 27 muestra los productos de reacción obtenidos para las series MIL-125 y NH_2 MIL-125 en sistema batch, en todos los casos se observa una selectividad de productos hacia metanol (MeOH), seguida de etanol (EtOH) y por último en menor cantidad hacia el ácido fórmico (AF).

Los materiales MIL-125 6h y NH₂ MIL-125 20h fueron los que obtuvieron los valores más altos de productos obtenidos en $\mu\text{mol/g}_{\text{catalizador}}$. En los demás materiales no se observa una tendencia o diferencia clara con respecto del tiempo de síntesis de los materiales.

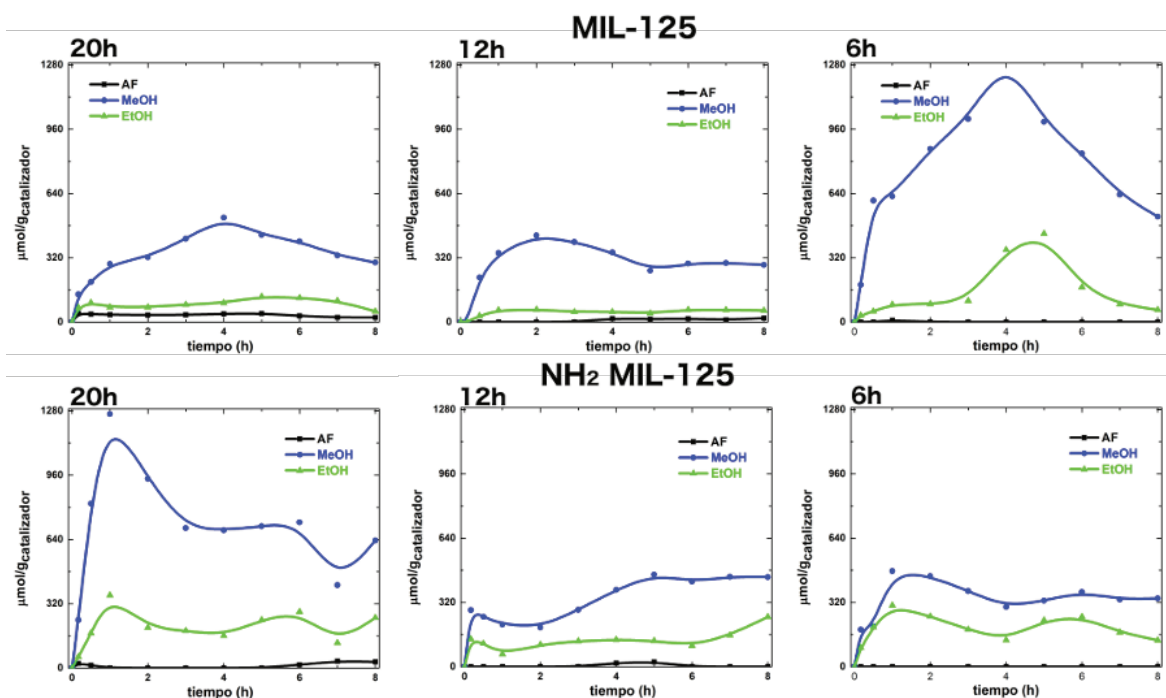


Figura 27 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO₂, para las series MIL-125 y NH₂ MIL-125 (20h, 12h,y 6h), en sistema batch

En ambos materiales se observa una fracción amorfa en los estudios de MEB y un tamaño de poro de 1.8 nm, y el material NH₂ MIL-125 20h fue el que mostró la mayor capacidad de adsorción de CO₂.

La Figura 28 muestra la tasa de producción en $\mu\text{moles/g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}$ para cada uno de los catalizadores sintetizados. En ésta se puede observar que los materiales amino son los que presentan la mayor tasa de producción hacia el metanol y

etanol, siendo el material NH₂ MIL-125 12h más activo seguido del NH₂ MIL-125 20h. Esta mayor producción es debida a que los materiales amino mostraron una banda prohibida mas pequeña que los convencionales y en la región del visible, mayor capacidad de adsorción de CO₂ (lo que permite que una mayor cantidad de CO₂ sea adsorbido en la superficie del material, mejorando la actividad fotocatalitica) y el efecto antena del grupo amino en el MOF produce que los portadores de carga (electrón-hueco) se formen con mayor facilidad.

La mayor tasa de producción de AF se obtuvo en el material MIL-125 20h y también la más alta en EtOH con respecto a las series MIL-125.

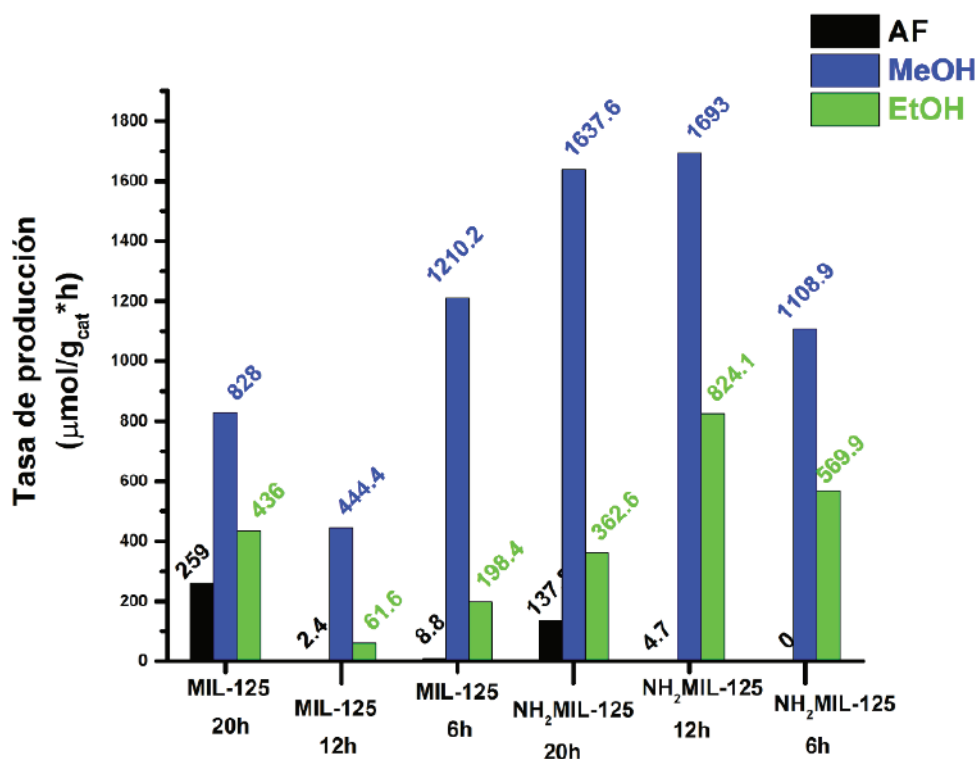


Figura 28 Mejores valores de la tasa de producción para ambas series de MIL-125 y NH₂ MIL-125, en sistema batch

La Figura 29 muestra los resultados obtenidos para MIL-125 6h y NH₂ MIL-125 20h en el sistema de flujo continuo, utilizando la lámpara de luz visible (Vis) y ultravioleta (UV) y en la Figura 30 se muestran los mayores valores obtenidos de

producción hacia los productos obtenidos. En ambas se observa un claro incremento en la producción de metanol cuando se utilizó como fuente de irradiación una lámpara UV. Esto es congruente con los valores obtenidos de banda prohibida para ambos materiales. El material convencional (MIL-125) mostró una banda prohibida en la región del UV, y por lo tanto su actividad incrementa cuando se hace irradiar con luz en la región del UV. Mientras que, para el material amino debido a que absorbe en la región del visible, incrementa su actividad considerablemente cuando se hace uso de luz en la región del UV, es decir, posiblemente incrementa el número de portadores de carga fotogenerados al incrementar la energía del fotón incidente, sin embargo, no siempre es este el caso.

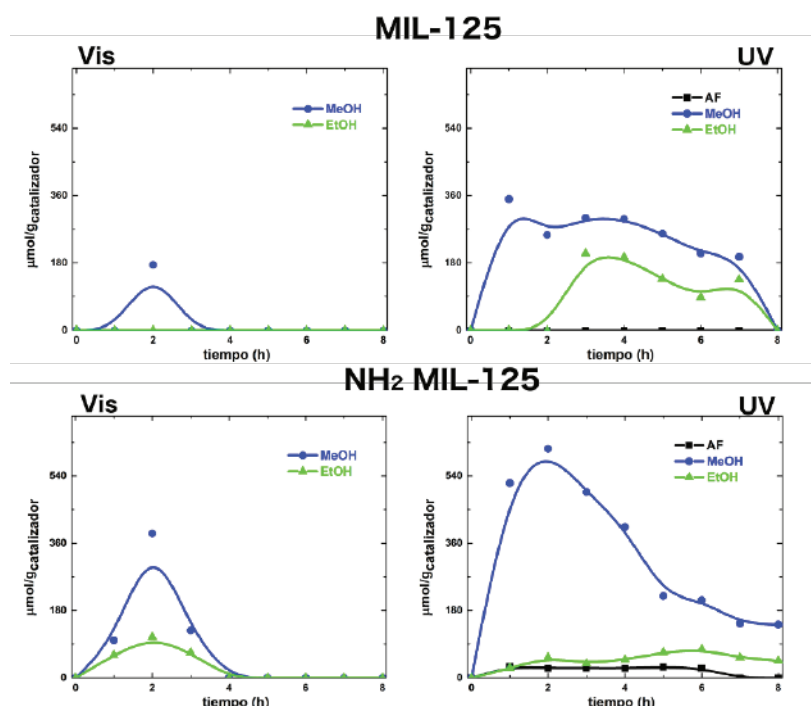


Figura 29 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO₂, para los catalizadores MIL-125 6h y NH₂ MIL-125 20h, en sistema de flujo continuo utilizando radiación UV o Visible

Comparando los resultados obtenidos de ambos sistemas de reacción es posible observar, que la producción en el sistema batch es casi dos veces mayor que en el sistema continuo, siendo esto debido posiblemente a los diferentes tiempos de

residencia en ambos sistemas. Es decir, en el sistema batch los reactivos siempre están en continuo contacto, mientras que en el sistema continuo son tiempos muy cortos de contacto entre el gas (CO₂ + vapor de agua), el catalizador y la luz incidente.

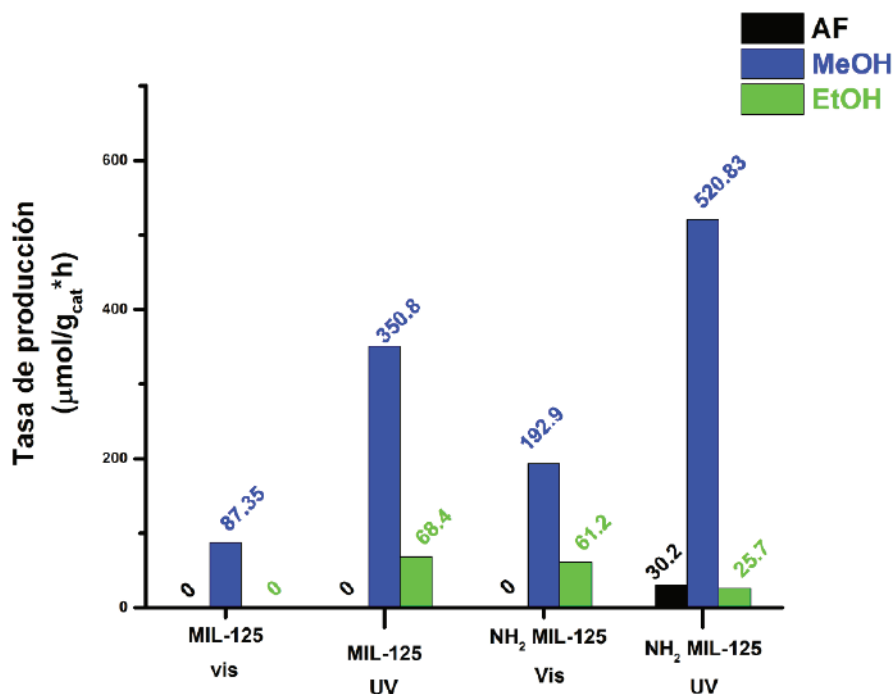


Figura 30 Mejores valores de tasa de producción para MIL-125 6h y NH₂ MIL-125 20h en sistema de flujo continuo

6.2 Materiales UiO-66 (Zr) y NH₂ UiO-66 (Zr)

Se caracterizaron la propiedades de dos materiales con centro metálico de zirconio: UiO-66 y el NH₂ UiO-66 (UiO es Universitetet i Oslo), por difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y Raman *in situ* con temperatura variable, espectrofotometría UV-Vis, adsorción de CO₂, fisorción de nitrógeno a 77 K, Microscopia Electrónica de Barrido y espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS).

6.2.1 Análisis estructural

El UiO-66 con la fórmula química Zr₆O₄(OH)₄(CO₂)₁₂, es un material que consiste de un núcleo interno de Zr₆O₄(OH)₄, donde los átomos de zirconio forman un octaedro y cada cara triangular del octaedro esta enlazado alternativamente por grupos μ₃-O y μ₃-OH. Cada átomo de zirconio está coordinado con ocho átomos de oxígeno formando una geometría anti prismática cuadrada. Una cara cuadrada está formada por átomos de oxígeno suministrados por carboxilatos (enlaces con el ligando orgánico), mientras que la segunda cara cuadrada está formada por átomos de oxígeno procedentes de los grupos μ₃-O y μ₃-OH (Figura 31)⁴⁴.

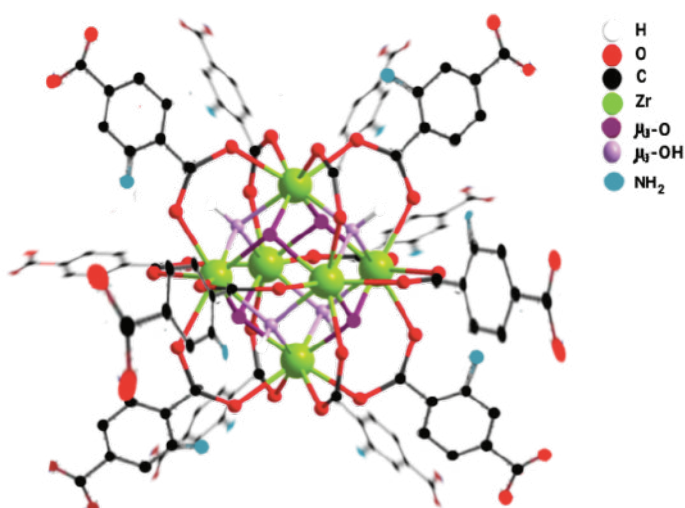


Figura 31 Estructura del NH₂ UiO-66: Clúster metálico Zr₆O₄(OH)₄ con los enlazadores orgánicos NH₂ HBDC ⁴⁴

Estas unidades básicas de construcción son extendidas en una red tridimensional formando cavidades tetragonales y octaédricas de entre 7.5 y 12 Å, respectivamente⁴⁵. Además, estos materiales tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, con un grupo espacial *Fm-3m* y parámetros de red de simetría cúbica: $a=20.7551$ Å, $V=8940.76$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

La Figura 32 muestra los patrones de difracción de rayos-X de los materiales UiO-66 y NH₂ UiO-66 para cada tiempo de síntesis utilizado, obteniendo en todas las muestras patrones similares y característicos de estos materiales⁴⁶. De esta manera podemos corroborar que la variación de los tiempos de síntesis elegidos y la presencia del grupo amino no modifica la estructura de la MOF.

Además, el pico en $2\theta = 12^\circ$ correspondiente al plano (220) es observado en todos los materiales y es característico del UiO-66 hidroxilado⁴⁷, lo cual es congruente con el método de síntesis utilizado en este trabajo.

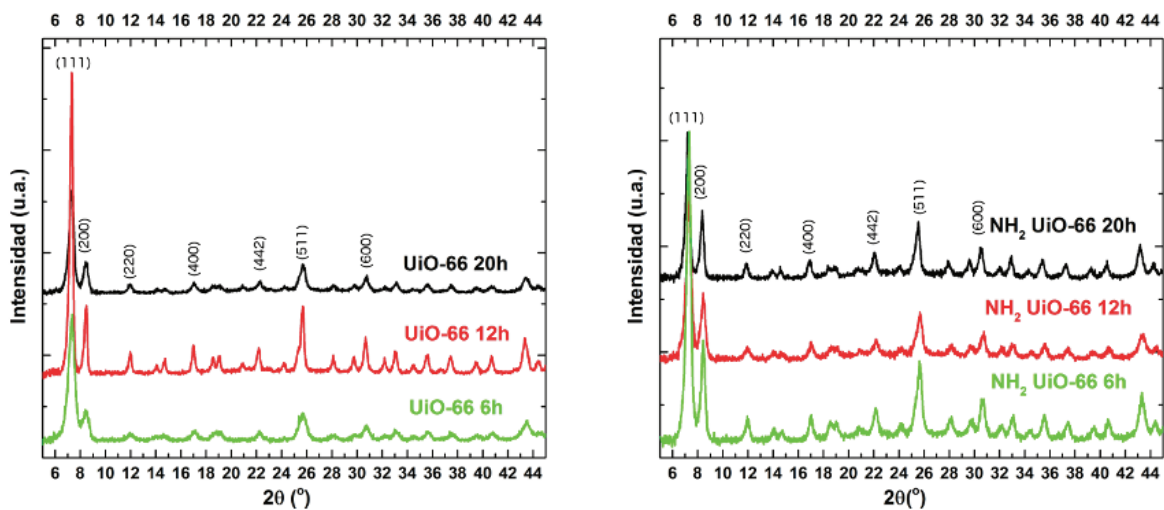


Figura 32 Patrones de difracción de rayos-X de las series de UiO-66 y NH₂ UiO-66

La Tabla 5 muestra los tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer, aplicada en el pico más intenso localizado en $2\theta = 7.3^\circ$, correspondiente al plano (111). De acuerdo a estos resultados, en el caso de la serie UiO-66 se

observa una clara disminución en el tamaño de partícula conforme disminuye el tiempo de síntesis. Mientras que, en los materiales de la serie NH₂ UiO-66, el material NH₂ UiO-66 12h es el que presenta el menor tamaño de partícula, seguido del NH₂ UiO-66 6h.

Tabla 5 Tamaño de cristal determinado mediante la ecuación de Scherrer para UiO-66 y NH₂UiO-66; 20, 12 y 6h

<i>Material</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
UiO-66 20h	57.7
UiO-66 12h	40.4
UiO-66 6h	25.3
NH ₂ UiO-66 20h	134.9
NH ₂ UiO-66 12h	25.3
NH ₂ UiO-66 6h	33.7

6.2.2 Propiedades texturales y morfológicas

En la Figura 33 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196 °C par ambas series. De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) todas las muestras corresponden a una isoterma tipo I, característica de materiales microporosos. Sin embargo, en algunas de ellas se muestra un pequeño lazo de histéresis tipo H1 característico de aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, lo que indica la presencia de una cantidad pequeña de mesoporos^{48,49,50}.

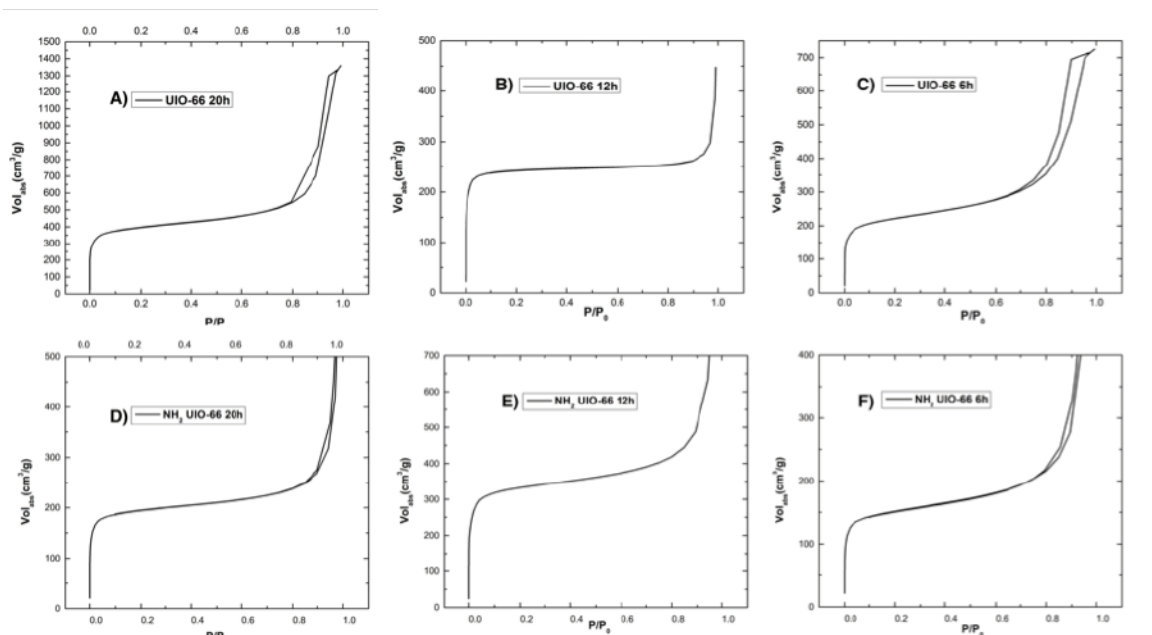


Figura 33 Isothermas de adsorción/desorción de UiO-66 20, 12 y 6h (a, b, c) y NH₂ UiO-66 20, 12, 6h (d, e, f)

La Tabla 6 muestra las propiedades texturales de ambas series, como el área específica BET (Bruner–Emmett–Teller), volumen y tamaño de los poros. Se observa en la serie UiO-66 que el área específica aumenta al incrementar el tiempo de síntesis, lo cual está relacionado con el menor tamaño de partícula. Mientras en la serie NH₂ UiO-66, la presencia del grupo amino disminuye el área BET de los materiales; sin embargo, el material a 12 h presenta una elevada área específica debido al menor tamaño de partícula comparado con los otros dos materiales.

Una elevada área específica podría desempeñar un papel importante tanto en la mejora en la capacidad de absorción de la luz, como la alta disponibilidad de los sitios activos para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas.

En general, una disminución del área específica y volumen de poro de los materiales NH₂ UiO-66 con respecto al convencional, es congruente debido a la presencia del grupo amino en el ligando orgánico.

**Tabla 6 Resultados de área BET, volumen y tamaño de los poros para UiO-66 y NH₂ UiO-66;
20, 12 y 6h**

	Tiempo de síntesis (horas)	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
UiO-66	20	1316	2.095	6.3
	12	775	0.665	3.4
	6	740	1.118	6.0
NH₂ UiO-66	20	680	1.023	6.0
	12	1134	2.523	8.9
	6	500	1.279	10.2

Mediante microscopia electrónica de barrido (Figura 34) se logró observar una morfología irregular y grados variables de aglomeración. La aglomeración se hizo más evidente conforme incrementa el tiempo de síntesis.

En general, en todas las micrografías se observan aglomerados sin morfología específica, contruidos por nanopartículas del mismo material. Sin embargo, se ha observado en la literiatura que un aumento en la concentración del agente modulante podría derivar en formas definidas de partículas, pero trayendo consigo un aumento en el tamaño de partícula y disminución del área específica^{51,54}.

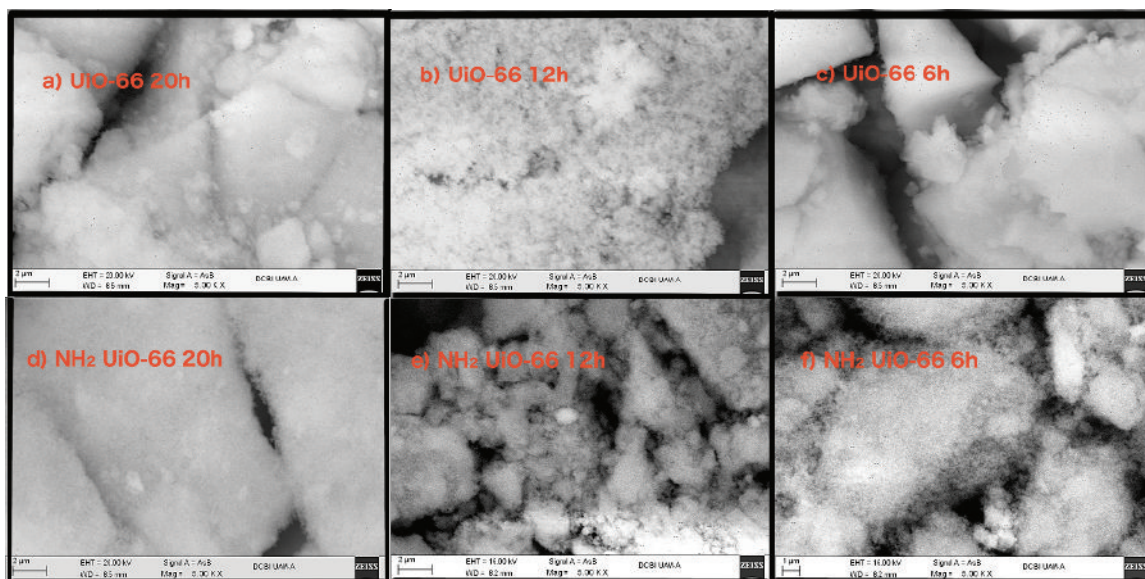


Figura 34 Micrografías (MEB) de las series de UiO-66 (a, b, c) y NH₂ UiO-66 (d, e, f)

6.2.3 Espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)

La composición elemental de los materiales se obtuvo mediante el equipo SEM SUPRA 55VP Bruker Nano GMBH, mostrando en los espectros las bandas características de los elementos que componen estas estructuras metal-orgánicas de UiO-66, los cuales son C, O y Zr, con su respectiva distribución en % en peso (Tabla 7).

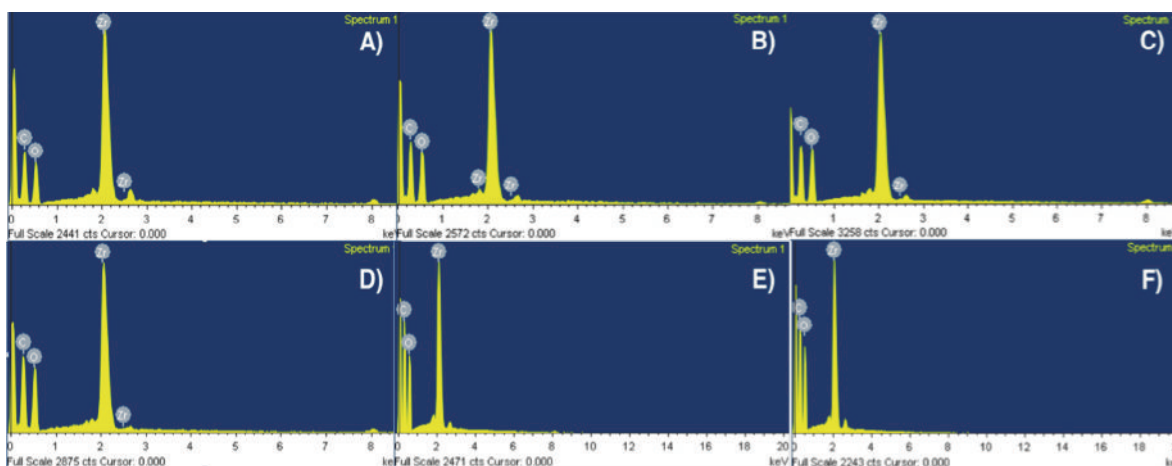


Figura 35 Espectros de energía dispersiva de UiO-66 20, 12, 6h (A, B, C) y NH₂ UiO-66 20, 12, 6h (D, E, F)

Tabla 7 Datos obtenidos del espectro de energía dispersiva de las series de UiO-66 y NH₂ UiO-66

Muestra	UiO-66			NH ₂ UiO-66	
	Elemento	Peso %	Atómica %	Peso %	Atómica %
20 h	C K	45.08	65.98	46.06	66.99
	O K	25.86	28.42	25.20	27.51
	Zr L	29.06	5.60	28.74	5.50
12 h	C K	44.95	64.86	45.93	67.15
	O K	27.62	29.92	24.80	27.21
	Zr L	27.43	5.21	29.27	5.63
6 h	C K	44.19	64.29	43.80	64.54
	O K	27.77	30.33	26.91	29.77
	Zr L	28.04	5.37	29.29	5.68
Totales				100%	

6.2.4 Espectroscopia Raman y estabilidad térmica

La Figura 36 muestra el espectro Raman correspondiente al UiO-66 (Zr) para los diferentes tiempos de síntesis. En el caso de NH₂ UiO-66 se omitió este estudio debido a que es un material que presenta alta fluorescencia, dificultando la obtención del espectro por esta técnica⁵².

En el espectro Raman de estas muestras se observan bandas con desplazamiento Raman en 1607, 1441, 1425, 1135, 858, 808, 729, y 625 cm⁻¹. Las bandas presentes entre 1425 y 1607 cm⁻¹ son asignadas a los grupos carboxílicos formados en la estructura, específicamente a vibraciones de estiramiento C-C. De entre 729 y 858 cm⁻¹ se asignan a vibraciones de flexión C-H fuera del plano y a 1441 cm⁻¹ vibraciones de flexión C-H dentro del plano. Por último, la banda en 625 cm⁻¹ es atribuida al estiramiento simétrico y flexión de la especie Zr-O⁵³.

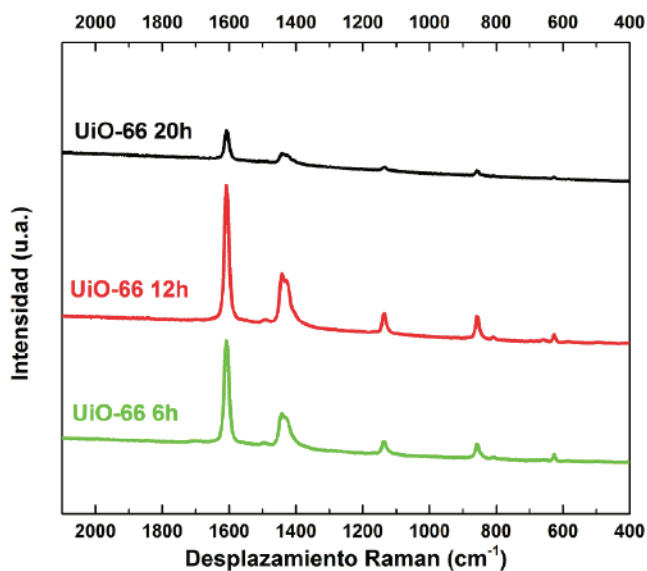


Figura 36 Espectrogramas Raman de las series de UiO-66

La espectroscopia Raman *in situ* con una celda de temperatura variable 25-650 °C (Figura 37) muestra la estabilidad térmica de la estructura UiO-66: cada 25 °C se obtuvo un espectro hasta los 350 °C, en el cual se mantienen las bandas

características de la MOF UiO-66. Posteriormente, al incrementar la temperatura de 350 a 400 °C se observa una disminución de las bandas poco intensas correspondientes a la interacción del clúster metálico Zr-O (625 cm⁻¹) y el ligando orgánico, lo que indica el inicio del colapso de la estructura mediante la separación de ambos componentes (clúster metálico-ligando orgánico). A mayores temperaturas las bandas correspondientes al ligando orgánico desaparecen indicando la descomposición del ligando orgánico, apareciendo bandas correspondientes al carbono amorfo (1384 y 1521 cm⁻¹).

En la literatura otros estudios de estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétrico han reportado temperaturas de descomposición para UiO-66 de 450 °C en flujo de aire⁵⁴, 550 °C para UiO-66 y 350 °C para NH₂ UiO-66 en flujo de nitrógeno⁵². Sin embargo, estudios realizados de DRX a temperatura variable, indican un colapso de la porosidad y sucesiva pérdida de la cristalinidad del UiO-66 a los 375 °C⁴⁷ y 290 °C para NH₂ UiO-66⁵².

La estabilidad térmica de estos materiales ha abierto la posibilidad de su estudio en tratamientos térmicos de entre 250 y 300 °C, donde se ha reportado una disminución del tamaño de partícula y reestructuración del clúster metálico al perder los grupos μ₃-O y μ₃-OH (deshidroxilación)⁵⁵.

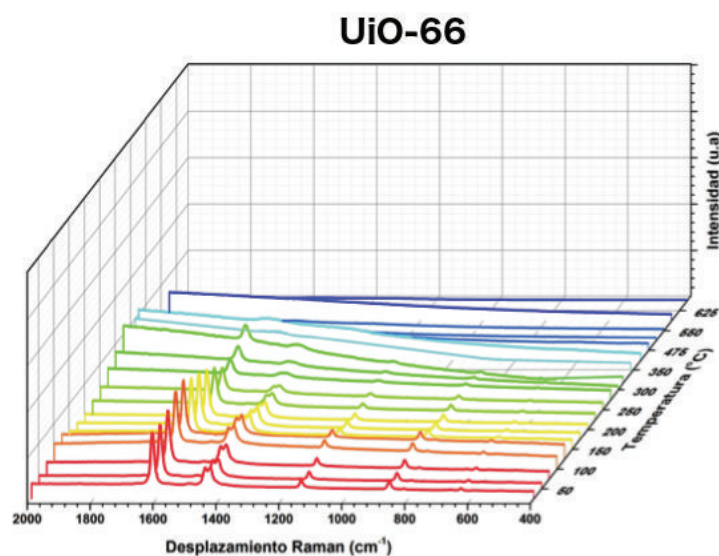


Figura 37 Raman *in situ* con temperatura variable (25-650°C) para determinar la estabilidad térmica de UiO-66

6.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 38 muestra los espectros FTIR del UiO-66 y NH₂ UiO-66 a los tres tiempos de síntesis, los cuales muestran bandas características de estos materiales. En el caso del UiO-66, las bandas más intensas se presentan en 1656, 1575, 1506, 1398, 746, 661, 549, 482 cm⁻¹ ⁽⁵⁶⁾, mientras para el NH₂ UiO-66 en 3457, 3361, 1656, 1575, 1506, 1436, 1386, 769, 661, 549, 482 cm⁻¹ ⁽⁵⁷⁾.

La banda ancha que se encuentra alrededor de 3411 cm⁻¹ para el caso de UiO-66 corresponde a las vibraciones de moléculas de agua libres, atrapadas dentro de los poros. Esta misma banda también se observa para la serie NH₂ UiO-66 pero con dos bandas adicionales en 3457 y 3361 cm⁻¹ asignadas a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del enlace N-H, respectivamente. Además de estas dos bandas, se observa una banda en 1386 cm⁻¹ característica de aminas aromáticas correspondiente al estiramiento del enlace C-N.

En los FTIR de ambas series UiO-66 y NH₂ UiO-66, la banda en 1656 cm⁻¹ representa el estiramiento asimétrico C=O del DMF residual dentro de los poros. La banda en 1575 cm⁻¹ corresponde al estiramiento asimétrico, y 1398 (UiO-66) y 1436 cm⁻¹ (NH₂ UiO) simétrico de los grupos carboxilos OCO. La banda pequeña que se encuentra en 1506 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los enlaces C=C del anillo aromático. Las bandas en 746 (UiO-66) y 769 cm⁻¹ (NH₂ UiO-66) son correspondientes a las interacciones de vibración C-H, estiramiento C=C, tijereo de los grupos OH y OCO del ligando orgánico.

Por último, las bandas alrededor de 549 cm⁻¹ pertenecen al estiramiento asimétrico Zr-(OC), y las bandas alrededor de 661 y 482 cm⁻¹ pertenecen al estiramiento μ₃-O y al estiramiento μ₃-OH, respectivamente.

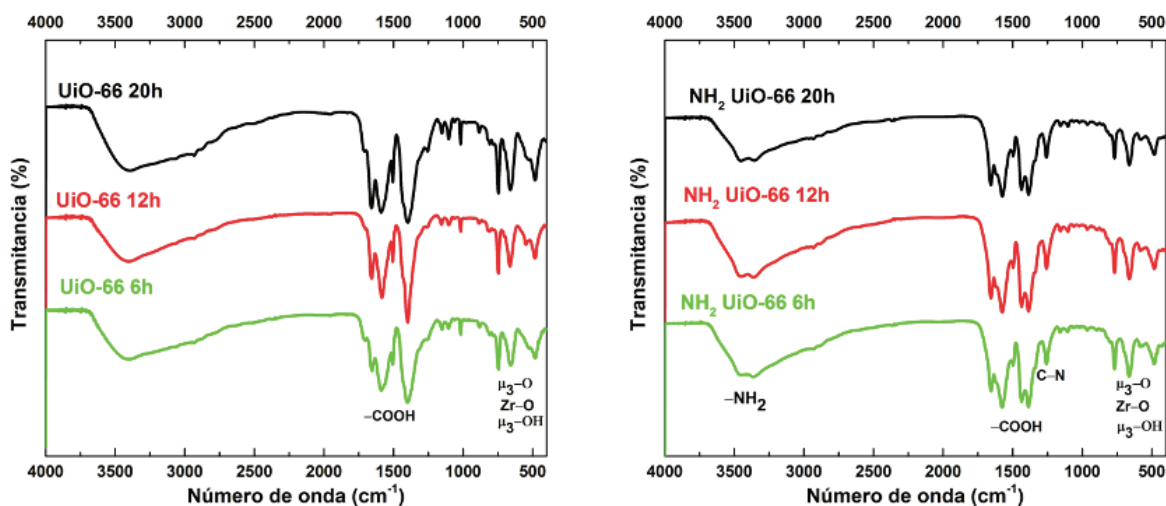


Figura 38 Espectros de FTIR de las series de UiO-66 y NH₂ UiO-66

6.2.6 Espectroscopia UV-Vis

La Figura 39 muestra los espectros de absorción UV-Vis para los tres tiempos de síntesis de ambos materiales UiO-66 y NH₂ UiO-66. En el caso de la serie UiO-66 convencional, se lograron obtener dos máximos de absorción cerca de 235 y 285 nm; el máximo de absorción en 285 nm es extendido hasta un borde de absorción cerca de 310 nm, el cual es atribuido a transiciones electrónicas π - π^* en el anillo aromático. Las transiciones de carga ligando metal (LMCT por sus siglas en inglés) por lo general involucran más energía por lo que el máximo en 235 nm es atribuido a este fenómeno. Para la serie NH₂ UiO-66, además de las dos bandas anteriores, se muestra una banda de absorción en 360 nm que se extiende hasta 440 nm la cual es atribuida al color amarillo adquirido por la muestra debido a la presencia del grupo amino en la estructura, y por último las transiciones electrónicas LMCT y π - π^* en este material se dan en 226 y 259 nm, respectivamente.

A los diferentes tiempos de síntesis de ambas series UiO-66 y NH_2 UiO-66 se observan desplazamientos significativos en los bordes de absorción; en la serie UiO-66 el máximo está ubicado en 329 nm (pendiente azul celeste) correspondiente la muestra de 6h y el mínimo en 310 nm (pendiente azul) para la muestra de 12h. Mientras en la serie NH_2 UiO-66, el mínimo correspondiente a la primera banda de absorción en 440 nm (pendiente azul) se observa en la muestra a 20h y el máximo en 449 nm (pendiente azul celeste) para la muestra NH_2 UiO-66 a 12 horas. Estos datos también son corroborados con las variaciones en la banda prohibida calculadas mediante la ecuación de Tauc y mostrados en la Tabla 8.

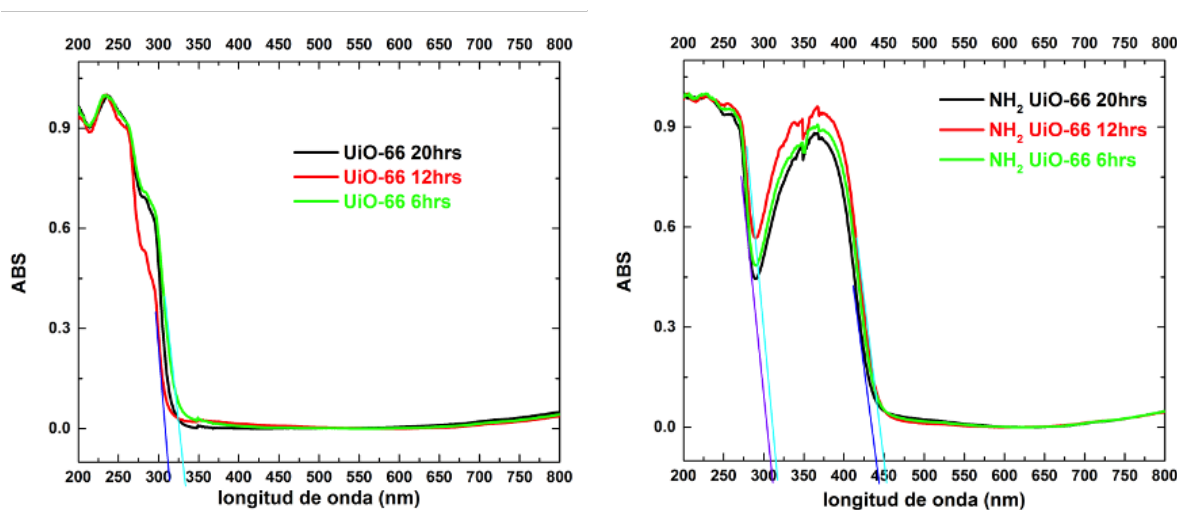


Figura 39 Espectros UV-Vis de las series de UiO-66 y NH_2 UiO-66

En la Tabla 8 se observan los valores calculados de banda prohibida por el método de reflectancia difusa (Kubelka-Munk); para los materiales UiO-66 y NH_2 UiO-66 a los diferentes tiempos de síntesis; en donde se puede observar con mayor detalle los desplazamientos de las bandas de absorción con respecto a los diferentes tiempos de síntesis de cada material. La serie UiO-66 muestra una banda prohibida en la región del ultravioleta siendo muy similares con respecto a los diferentes tiempos de reacción, mientras que en la serie NH_2 UiO-66 la banda prohibida se desplaza a la región del visible debido a la presencia del grupo amino que le da un color amarillo característico de estos materiales.

Tabla 8 Valores de banda prohibida mediante Kubelka-Munk para UiO-66 y NH₂ UiO-66; 20, 12 y 6h

Serie	Tiempo de síntesis (horas)	Brecha energética indirecta (eV)	Brecha energética directa (eV)
UiO-66	20	3.93	4.05
	12	3.91	4.06
	6	3.81	4.02
NH ₂ UiO-66	20	2.80	3.02
	12	2.78	2.99
	6	2.77	2.99

6.2.7 Adsorción de CO₂

Se ha estudiado que por lo general las estructuras metal-orgánicas que utilizan ligandos orgánicos H₂BDC tienen preferencia a la adsorción de CO₂ en los centros metálicos. En el caso de la serie UiO-66 y en específico en el centro metálico de éste, el -O y -OH son los sitios disponibles donde se puede llevar a cabo la adsorción del CO₂. Cálculos teóricos realizados por Hui Su *et. al.* han permitido conocer que existe una mayor afinidad a adsorberse el CO₂ en el sitio -OH, ya que es más probable debido a las interacciones coulómbicas entre el O negativamente cargado (de CO₂) y el H cargado positivamente del grupo -OH⁵⁸.

En la Figura 40 se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ a 25 °C. Como se ha explicado anteriormente, se ha visto que el grupo amino del ligando orgánico eleva la disponibilidad de sitios básicos de Lewis, y por lo tanto mejora la adsorción de CO₂. Si comparamos cada uno de los materiales se puede observar que la presencia del grupo amino incrementa la capacidad de adsorción del CO₂, como por ejemplo, la muestra a 6 h presenta una capacidad de adsorción de CO₂ de 16 cm³/g en UiO-66 y de 35 cm³/g en NH₂ UiO-66.

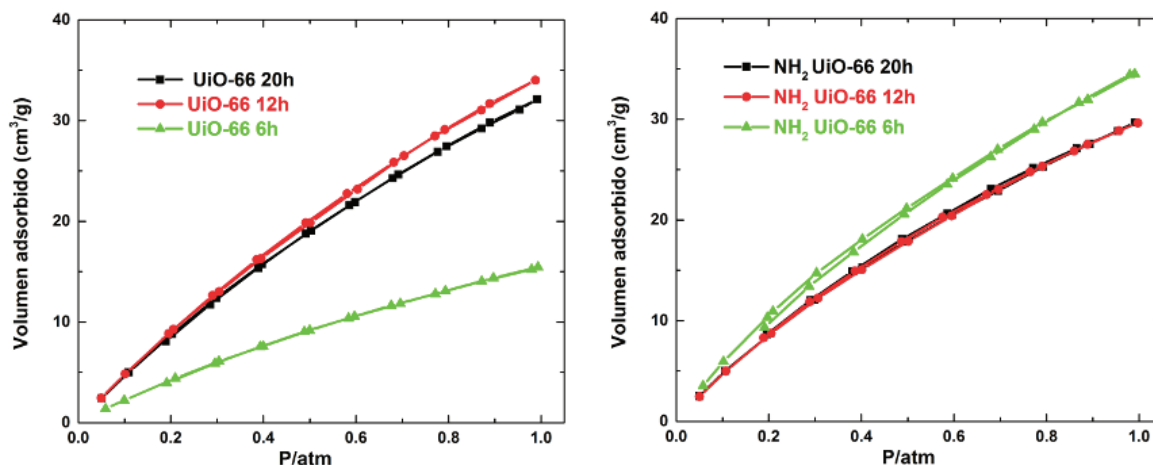


Figura 40 Isothermas de adsorción de CO_2 a 25°C de UiO-66 y NH_2 UiO-66; 20, 12 y 6h

6.2.8 Evaluación fotocatalítica

En el caso del UiO-66 se lleva a cabo un proceso similar al descrito anteriormente para el MIL-125 (Ti) (Figura 41); los orbitales moleculares HOMO y LUMO son los encargados de realizar las transferencias electrónicas ligando-metal. El electrón fotoexcitado en el ligando orgánico es transferido a los centro metálicos de Zr donde hay un cambio en el estado de oxidación de Zr^{+4} a Zr^{+3} , lo que permite generar los portadores de carga h^+ y e^- responsables de llevar acabo las reacciones óxido-reducción para la formación de los productos tales como: metanol (MeOH), etanol (EtOH), ácido fórmico (AF), entre otros.

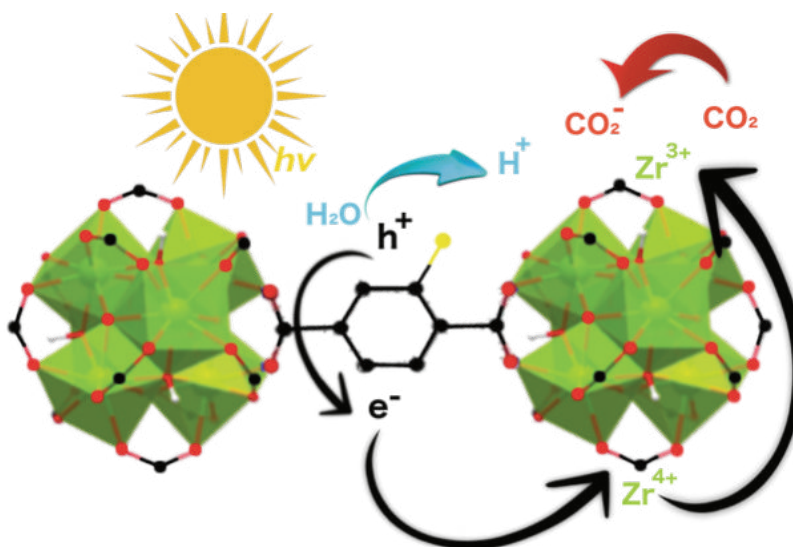


Figura 41 Esquema de la transferencia de carga ligando-metal en NH_2 UiO-66 para la fotorreducción de CO_2

La Figura 42 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica en función del tiempo de ambas series UiO-66 y NH_2 UiO-66. Todos los materiales mostraron ser selectivos hacia la formación de metanol siendo los más activos el UiO-66 12h y el NH_2 UiO-66 6h.

De acuerdo a los resultados de DRX, ambos materiales mostraron una mayor cristalinidad ya que se observaron picos de difracción más intensos. De igual manera fueron los materiales que mayor capacidad de adsorción de CO_2 mostraron. En cuanto al área específica, estos materiales mostraron valores de $775 \text{ m}^2/\text{g}$ para UiO-66 12h y $500 \text{ m}^2/\text{g}$ para NH_2 UiO-66. Los valores de banda prohibida no muestran una diferencia significativa con respecto a los tiempos de síntesis de cada material; sin embargo, creemos que la cristalinidad juega un papel importante en la fotocatalisis ya que ésta es una forma de evitar la recombinación de los portadores de carga.

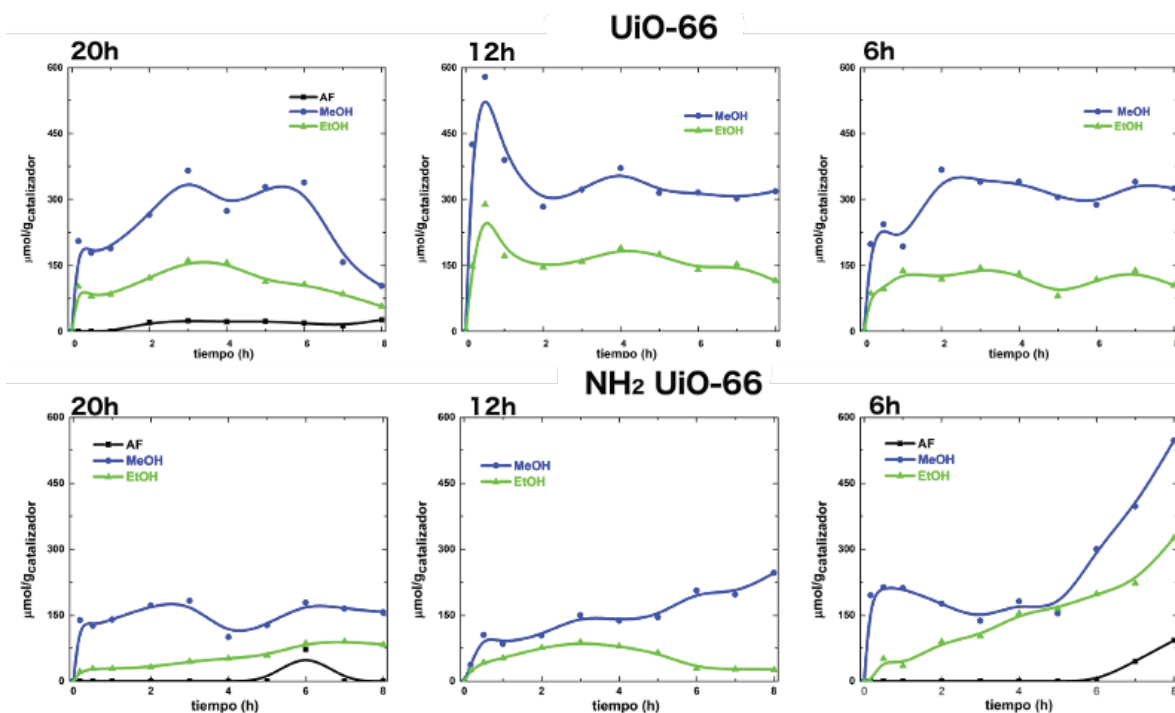


Figura 42 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO₂, para las series UiO-66 y NH₂ UiO-66 (20h, 12h,y 6h), en sistema batch

La Figura 43 muestra los mejores valores de tasa de producción para las series UiO-66 y NH₂ UiO-66. La producción más alta de MeOH y EtOH se obtuvo con el material convencional UiO-66 12h, donde se obtuvieron valores de casi el doble de producción con respecto a los demás materiales de ambas series.

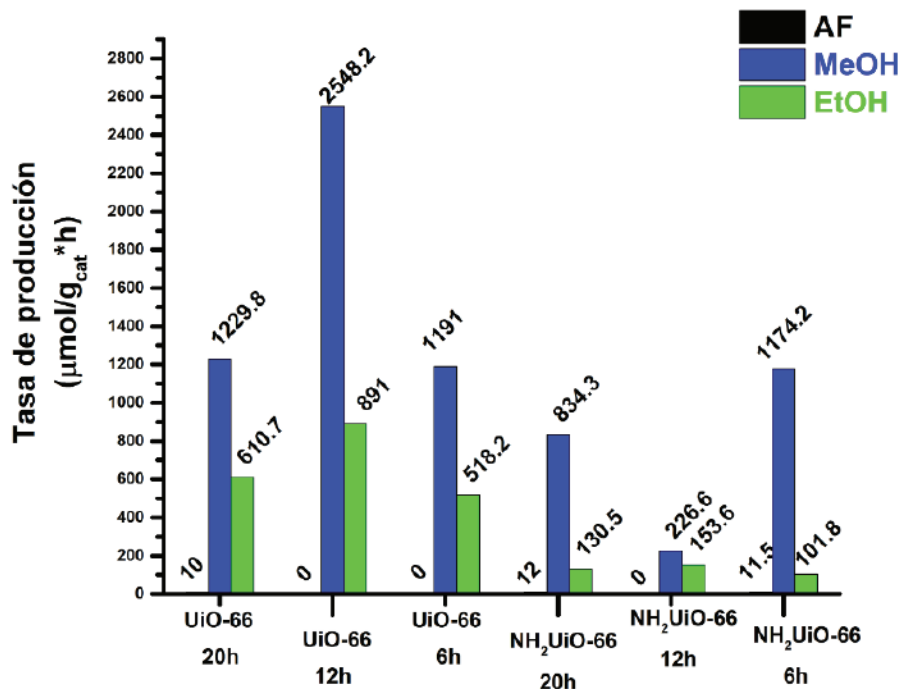


Figura 43 Mejores valores de la tasa de producción para ambas series de UiO-66 y NH₂ UiO-66, en sistema batch

El UiO-66 12h y NH₂ UiO-66 6h fueron evaluados posteriormente en el sistema de flujo continuo (Figura 44). En este caso se logró apreciar la influencia del grupo amino en la estructura del UiO-66. El UiO-66 no mostró actividad cuando fue irradiado con la lámpara en la región del visible. La influencia del grupo amino también se logra observar en el aumento de la producción para los dos materiales evaluados con radiación UV. Estos resultados son congruentes con los valores de banda prohibida determinados anteriormente.

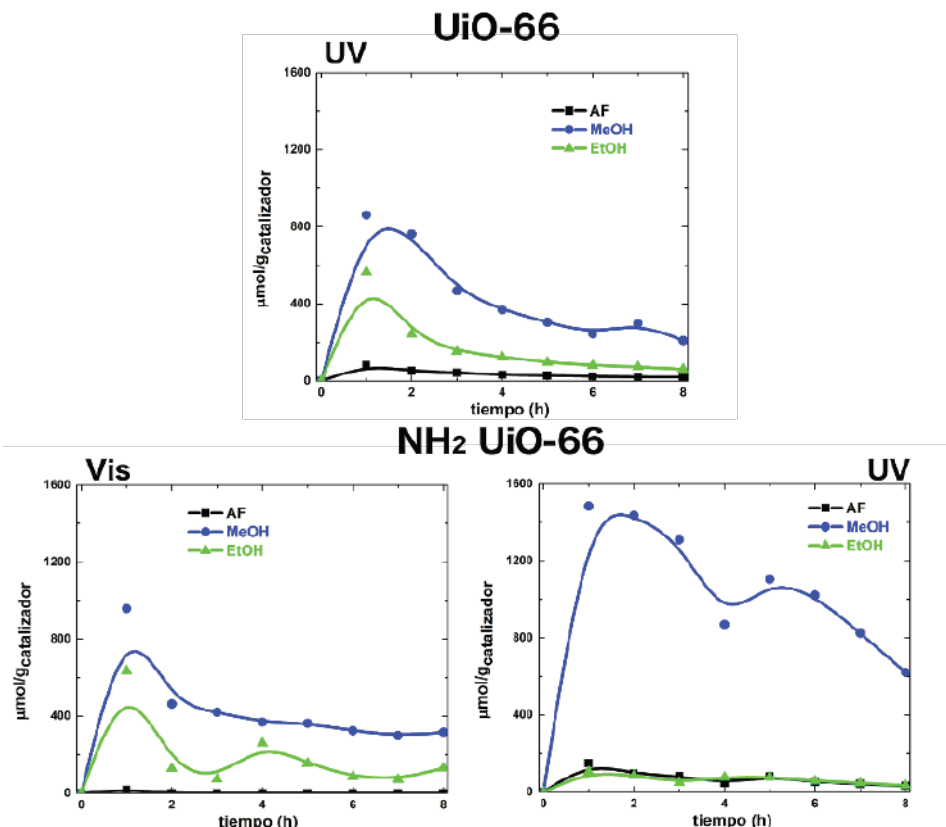


Figura 44 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO₂, para los catalizadores UiO-66 12h y NH₂ UiO-66 6h, en sistema de flujo continuo utilizando radiación UV o Visible

Cabe recalcar que un aumento en la producción en el sistema de flujo continuo con respecto al sistema en batch fue observado (Figura 42 y Figura 44), esto puede ser atribuible a que la luz incidente que activa el fotocatalizador incide directamente sobre los sitios activos de la superficie, no habiendo un medio o una solución que difracte, absorba o refracte la luz como en el caso del sistema batch. Los valores de la tasa de producción en el sistema de flujo continuo para UiO-66 y NH₂ UiO-66 se muestran en la Figura 45, donde la mayor tasa de producción se observa en el material NH₂ UiO-66 con radiación UV en casi 1500 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

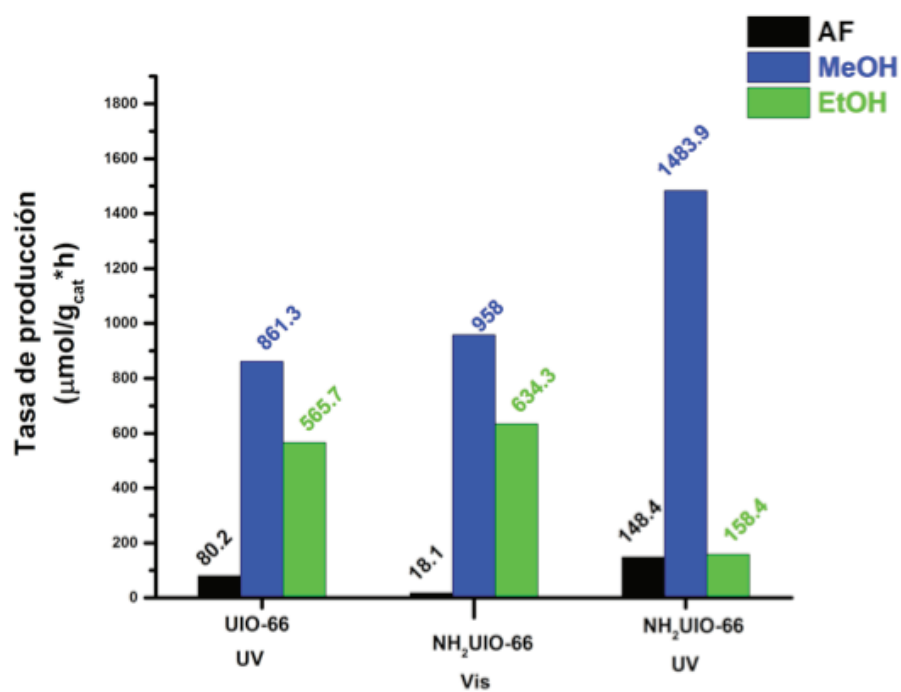


Figura 45 Mejores valores de tasa de producción para UiO-66 12h y NH₂ UiO-66 6h en sistema de flujo continuo

6.3 Materiales MIL-101 (Fe) y NH₂ MIL-101 (Fe)

Se caracterizaron las dos series de materiales mediante difracción de rayos-X, espectroscopia Raman y Raman *in situ* con temperatura variable, espectrofotometría UV-Vis, adsorción de CO₂, fisorción de nitrógeno a 77 K y microscopia electrónica de barrido.

6.3.1 Análisis estructural

El MIL-101 (Fe) de fórmula empírica Fe₃OH(H₂O)₂O[(BDC)]₃ (Material del Instituto Lavoisier) es un material con átomos de hierro trivalente (Fe³⁺). Cada átomo de Fe está coordinado con 6 átomos de oxígeno, formando octaedros. El clúster metálico Fe₃O(CO₂)₆ (Figura 46) está conformado de tres tetraedros de Fe, unidos por un enlace de oxígeno μ₃-O y cuatro provenientes de los ligandos orgánicos, dejando un oxígeno disponible como posible sitio básico de Lewis⁵⁹. Estas unidades básicas de clúster metálico forman tetraedros y son extendidas en redes tridimensionales formando una estructura tipo zeolítica⁶⁰.

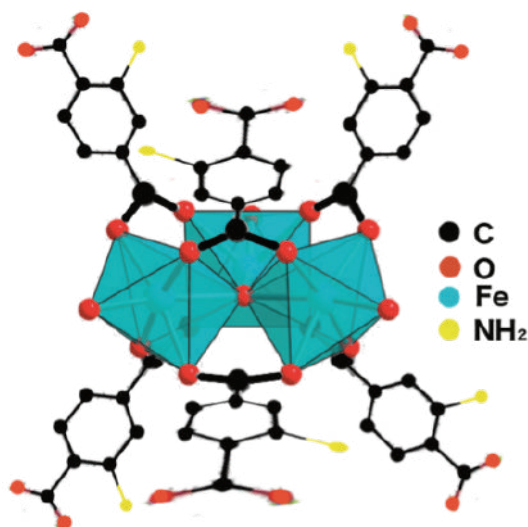


Figura 46 NH₂ MIL-101: Clúster metálico Fe₃O(CO₂)₆ con los enlazadores orgánicos NH₂ HBDC⁶¹

La Figura 47, muestra los patrones de difracción de rayos-X de la serie MIL-101 (Fe) y NH₂ MIL-101 (Fe) con diferentes tiempos de síntesis. Estos materiales tienen un grupo espacial *Fd-3m* y parámetros de red de simetría cúbica: $a=89 \text{ \AA}$, $V=704,969 \text{ \AA}^3$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Como se puede observar en todos los difractogramas se muestran los picos de difracción característicos del MIL-101(Fe)⁶² en $2\theta=9.0^\circ, 9.3^\circ, 10.2^\circ, 12.5^\circ, 16.1^\circ, 18.85^\circ, 19.2^\circ, 22.0^\circ, 26.2^\circ, 28.45^\circ$. La presencia del grupo amino no mostró cambio alguno en la estructura del MIL-101.

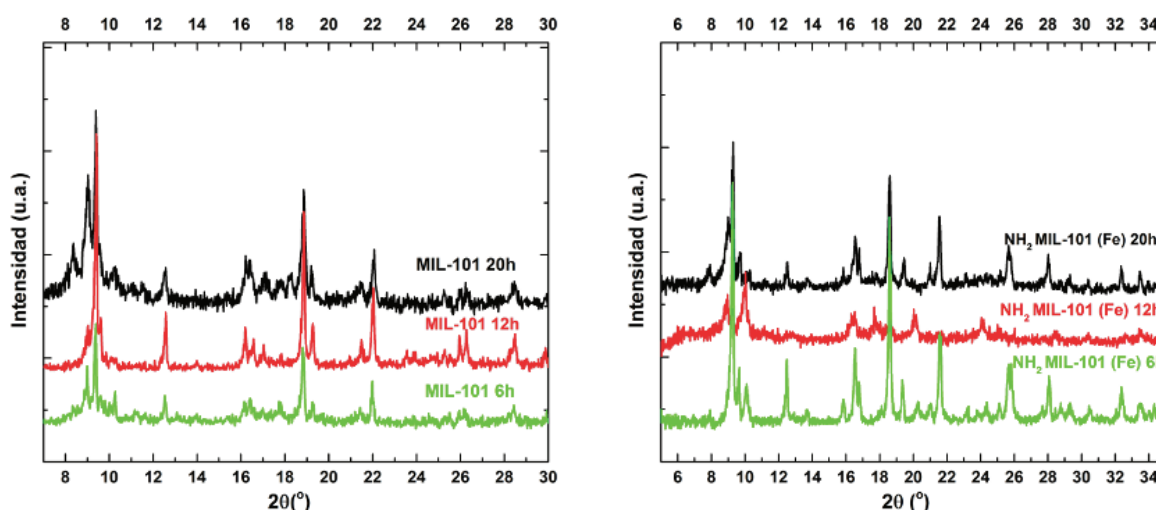


Figura 47 Patrones de difracción de rayos-X de las series de MIL-101 y NH₂ MIL-101

Estos materiales comúnmente son sintetizados mediante el método solvotérmico durante 20 y 24 horas^{31,62}. Sin embargo, con los tiempos de 12 y 6 horas elegidos en el presente trabajo, también logramos obtener los sólidos cristalinos característicos de estos materiales.

La Tabla 9 muestra los tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer utilizando el pico más intenso ubicado en $2\theta = 9.5^\circ$. Como se puede observar; en el caso de la serie MIL-101, un incremento en el tiempo va acompañado de un incremento en el tamaño de partícula. Para el caso de la serie NH₂ MIL-101 el comportamiento es diferente, un incremento en el tiempo de síntesis va acompañado con una disminución en el tamaño de partícula.

Tabla 9 Tamaño de cristal determinado mediante la ecuación de Scherrer para MIL-101 y NH₂ MIL-101; 20, 12 y 6h

<i>Material</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
MIL-125 20h	81.3
MIL-125 12h	135.1
MIL-125 6h	67.6
NH ₂ MIL-125 20h	67.6
NH ₂ MIL-125 12h	100.9
NH ₂ MIL-125 6h	100.9

6.3.2 Propiedades morfológicas

Las micrografías de la serie MIL-101 (Fe) muestran una morfología principalmente octaédrica, mas regular y mejor definida que en la serie NH₂ MIL-101. Cabe recalcar que en el caso de la muestra MIL-101 6h se muestran octaedros de diferentes ordenes de magnitud y en la de 20h también se observan partículas en forma de varillas alargadas de gran tamaño.

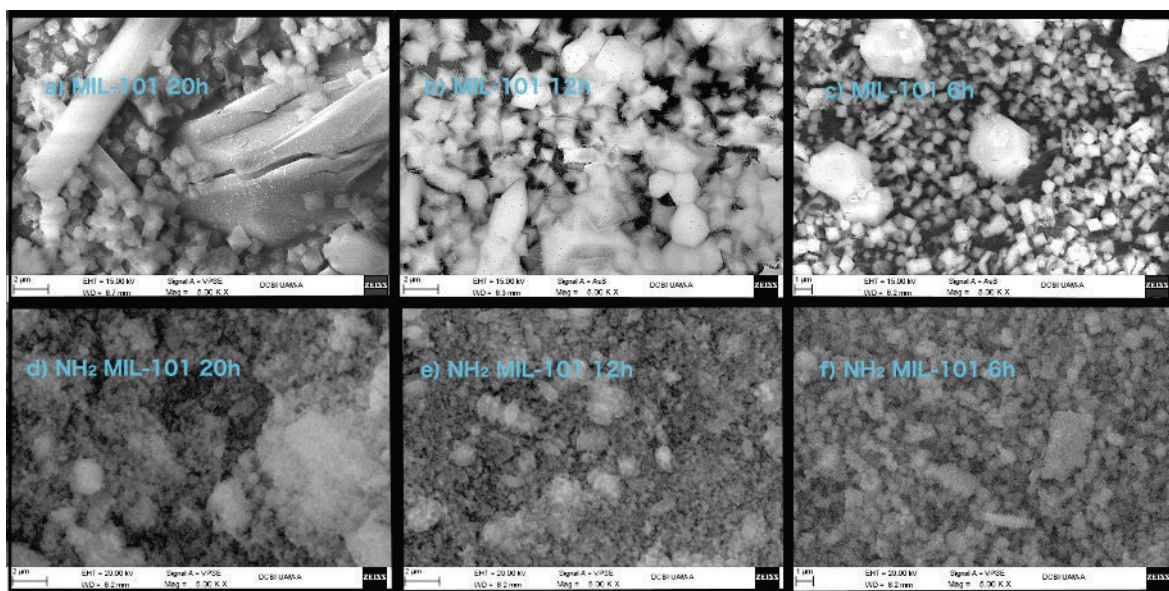


Figura 48 Micrografías (MEB) de las series de MIL-101 (a, b, c) y NH₂ MIL-101 (d, e, f)

6.3.3 Espectroscopia Raman y estabilidad térmica

La Figura 49 muestra los espectros Raman correspondientes a la serie MIL-101 (Fe) y NH₂ MIL-101 (Fe) para los diferentes tiempos de síntesis. En el caso de la serie Mil-101 se observaron bandas más intensas en 1609, 1442, 1424, 1139, 861, 631, y 450 cm⁻¹, mientras para la serie NH₂ MIL-101 son observadas en 1619, 1576, 1486, 1447, 1254, 803, 711 y 685 cm⁻¹ (63).

En ambas series, las bandas a 711 y 631 cm⁻¹ se atribuyen a la especie de hierro en entornos de coordinación octaédrica, es decir, cada átomo de Fe está coordinado a seis átomos de oxígeno. Las bandas a 1609 y 1619 cm⁻¹ se asignan a la presencia de grupos carboxílicos formados en la estructura; así como, las bandas a 1424, 1442, 1486, 1447 cm⁻¹ son asignadas a los modos de estiramiento del C-C del anillo aromático. Las bandas a 450 y 685 cm⁻¹ se atribuyen al estiramiento simétrico y flexión de la especie Fe-O-Fe-O. En la serie NH₂ MIL-101, las bandas correspondientes a modos de flexión del grupo NH₂ se ubican en 1576 y 803 cm⁻¹.

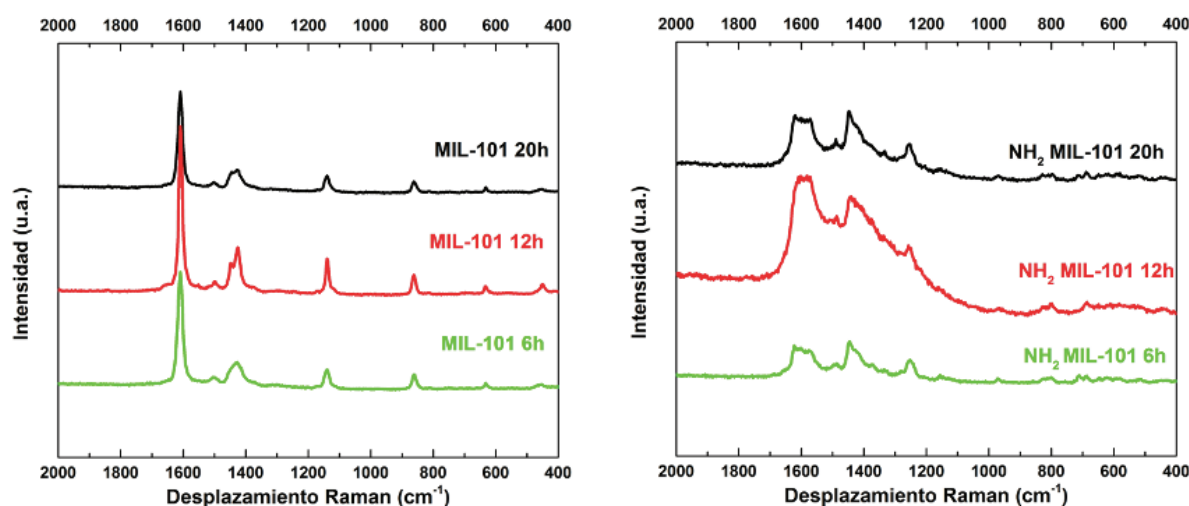


Figura 49 Espectrogramas Raman de las series MIL-101 NH₂ MIL-101

Los análisis de estabilidad térmica (Figura 50) de las MOFs MIL-101 y NH₂ MIL-101 muestran que al incrementar la temperatura de 25 a 300 °C se mostró el espectro característico del MIL-101 (Fe). Sin embargo, de 200 a 250 °C una de las

bandas menos intensas correspondientes al clúster metálico Fe-O (631 cm⁻¹) disminuye, lo que indica una pérdida en la estructura y las vibraciones correspondientes a los enlazadores metal-ligando orgánico. Finalmente, a temperaturas mayores a 300 °C se observa la formación de bandas a 1354 y 1584 cm⁻¹, las cuales son características de carbono amorfo debido a la descomposición del ligando orgánico. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura. Montazerolghaem *et al.* han reportado por análisis TGA, temperaturas de descomposición del MIL-101 en alrededor de los 300 °C⁶⁴.

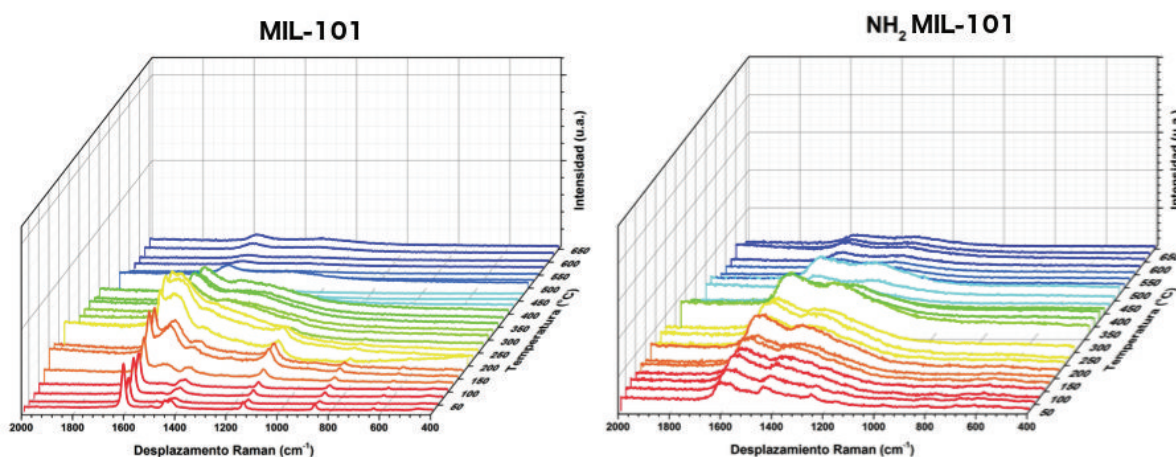


Figura 50 Estabilidad térmica de MIL-101 y NH₂ MIL-101 mediante Raman *in situ* de temperatura variable (25-650°C)

6.3.4 Espectroscopia FTIR

La Figura 51 muestra los espectros FTIR del MIL-101 y NH₂ MIL-101 en los tres tiempos de síntesis, los cuales muestran las bandas características vibracionales de estos materiales. En el caso de la serie MIL-101 las bandas más intensas se presentan en 1654, 1596, 1504, 1392, 1157, 1114, 1018, 885, 825, 748, 692, 619 y 553 cm⁻¹ ⁽⁶⁵⁾, mientras en la serie NH₂ MIL-101 se observan en 3482, 3378, 1654, 1581, 1502, 1432, 1386, 1336, 1261, 769 y 522 cm⁻¹ ⁽⁶⁶⁾.

La banda ancha que se encuentra alrededor de 3436 cm⁻¹ para el caso de MIL-101 corresponde a las vibraciones de moléculas de agua atrapadas dentro de los

poros, esta misma banda también se logra observar para la serie NH₂ MIL-101 con dos bandas adicionales en 3482 y 3378 cm⁻¹ asignadas a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del grupo amino NH₂, respectivamente. Además, la banda en 1336 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace C-N característico de las aminas aromáticas.

En ambas series la banda en 1654 cm⁻¹ representa el estiramiento asimétrico C=O del DMF residual dentro de los poros. Los enlaces correspondientes a las vibraciones O-C-O del ligando orgánico se pueden observar entre 1596 y 1386 cm⁻¹. Las bandas entre 522 y 553 cm⁻¹ son atribuidas al enlace Fe-O para la serie MIL-101 y NH₂ MIL-101, respectivamente.

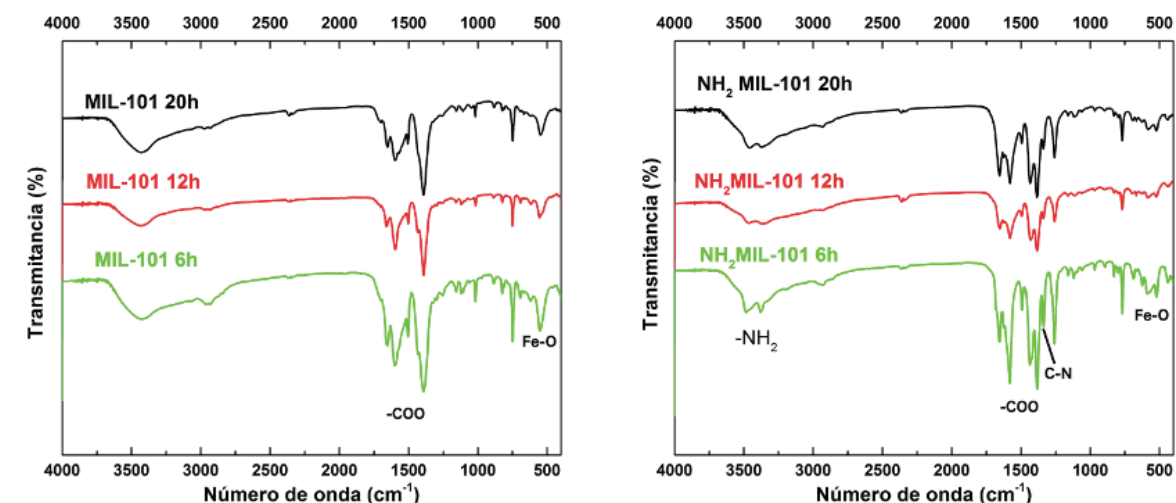


Figura 51 Espectros de FTIR de las series de MIL-101 y NH₂ MIL-101

6.3.5 Espectroscopia UV-Vis

La Figura 52 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las series MIL-101 (Fe) y NH₂ MIL-101 (Fe). En ambas series la primera banda que se encuentra entre 225 y 275 nm es atribuida a transiciones de carga ligando-metal. Las transiciones electrónicas π - π^* en el anillo aromático son atribuidas a la banda con un máximo de absorción en alrededor de 350 nm.

Por último, el desplazamiento de las bandas de absorción en el espectro UV-Vis de los materiales NH₂ MIL-101 se debe a que estos materiales poseen grupos

cromóforos. Para la serie MIL-101, la banda de absorción extendida hasta un borde de absorción de 460 nm es atribuida al color rojo de la muestra y para la serie NH₂ MIL-101 este borde de absorción es extendido hasta casi 800 nm atribuido al intenso color rojo oscuro de este material.

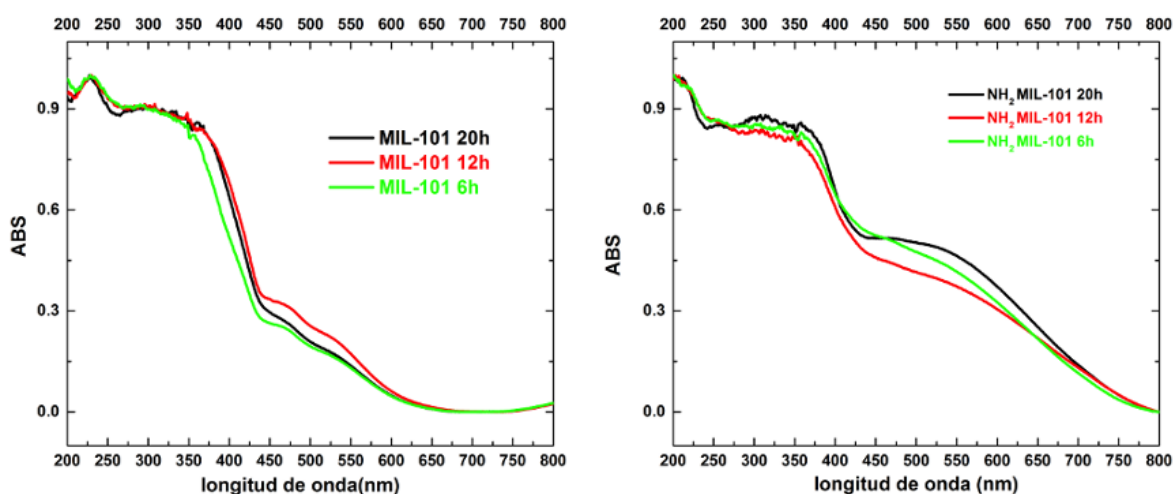


Figura 52 Espectros de UV-Vis de las series de MIL-101 y NH₂ MIL-101

El desplazamiento significativo de las bandas con respecto al tiempo de síntesis de cada material y la incorporación del grupo amino, se puede corroborar con los valores calculados de banda prohibida (Tabla 10). La presencia del grupo amino permite disminuir la banda prohibida debido al efecto antena.

Tabla 10 Valores de banda prohibida mediante Kubelka-Munk para MIL-101 y NH₂ MIL-101;
20, 12 y 6h

	Tiempo de síntesis (horas)	Brecha energética indirecta (eV)	Brecha energética directa (eV)
MIL-101	20	1.59	3.12
	12	1.68	3.04
	6	1.62	3.07
NH₂ MIL-125	20	1.39	3.02
	12	1.31	3.04
	6	1.47	3.01

6.3.6 Adsorción de CO_2

Las isotermas de adsorción de CO_2 a 25°C de las series MIL-101 y NH_2 MIL-101 son mostradas en la Figura 53, donde se muestra el volumen adsorbido de CO_2 vs. la presión absoluta. La mayor capacidad de adsorción de CO_2 se observó para el MIL-101 6h con casi 80 cm^3 de CO_2 por gramo de catalizador.

Los principales sitios de adsorción en estos materiales son los sitios metálicos insaturados y grupos oxalatos que enlazan a los ligandos orgánicos; adicionalmente, en el caso del NH_2 MIL-101, el grupo amino también es un aportador de sitios básicos de Lewis⁶⁷.

Otros trabajos también han demostrado que la adición del grupo amino en estos materiales no marca una diferencia significativa en la capacidad de adsorción de CO_2 ⁶⁸. Sin embargo, en la Figura 53, se logra observar una mejora sustancial en la adsorción de CO_2 en el material MIL-101 20h, lo cual podemos atribuirlo a posibles defectos estructurales en este material.

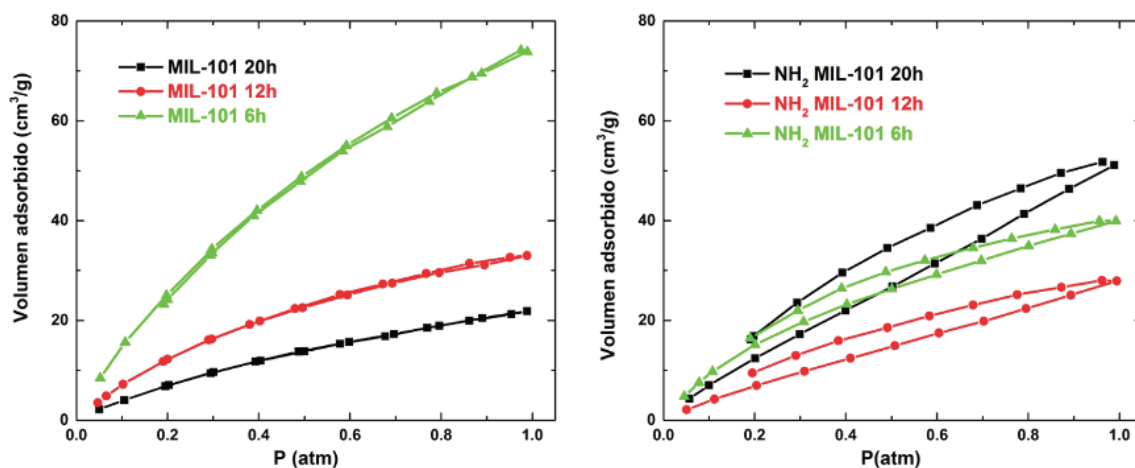


Figura 53 Isotermas de adsorción de CO_2 a 25°C de MIL-101 y NH_2 MIL-101; 20, 12 y 6h

6.3.7 Evaluación fotocatalítica

Los materiales MIL-101 tienen átomos de Fe^{3+} en los clústeres metálicos. Por lo que la transferencia de carga ligando-metal proporciona electrones de más, reduciendo el hierro a Fe^{2+} . Wang *et al.* han reportado potenciales de óxido-reducción ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) para el MIL-101 de +0.49 V, y un potencial de reducción de -1.57 V⁶⁹. Estos valores pueden variar con las propiedades texturales, cristalográficas y morfológicas que presente el catalizador.

El hueco generado por la transferencia de electrones ligando-metal genera un agente oxidante donde se lleva a cabo la oxidación de las moléculas de agua generando iones H^+ y radicales $\bullet\text{OH}$. La transferencia de electrones al centro metálico genera iones Fe^{2+} los cuales transfieren un electrón para llevar a cabo la reducción de las moléculas de CO_2 (Figura 54).

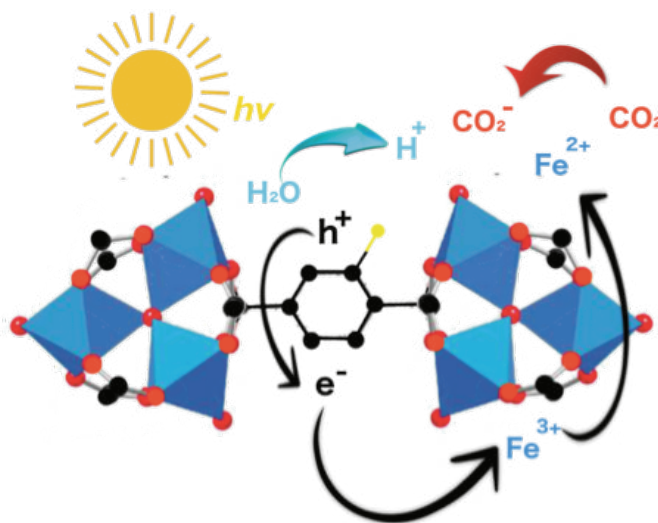


Figura 54 Esquema de la transferencia de carga ligando-metal en NH_2 MIL-101 para la fotorreducción de CO_2

La Figura 55 muestra los productos obtenidos de la reacción en función del tiempo de reacción para ambas series. Los materiales sintetizados a 20 horas de ambas series mostraron mayor actividad. Sin embargo, también se logra observar una diferencia poco significativa con respecto al MIL-101 6h

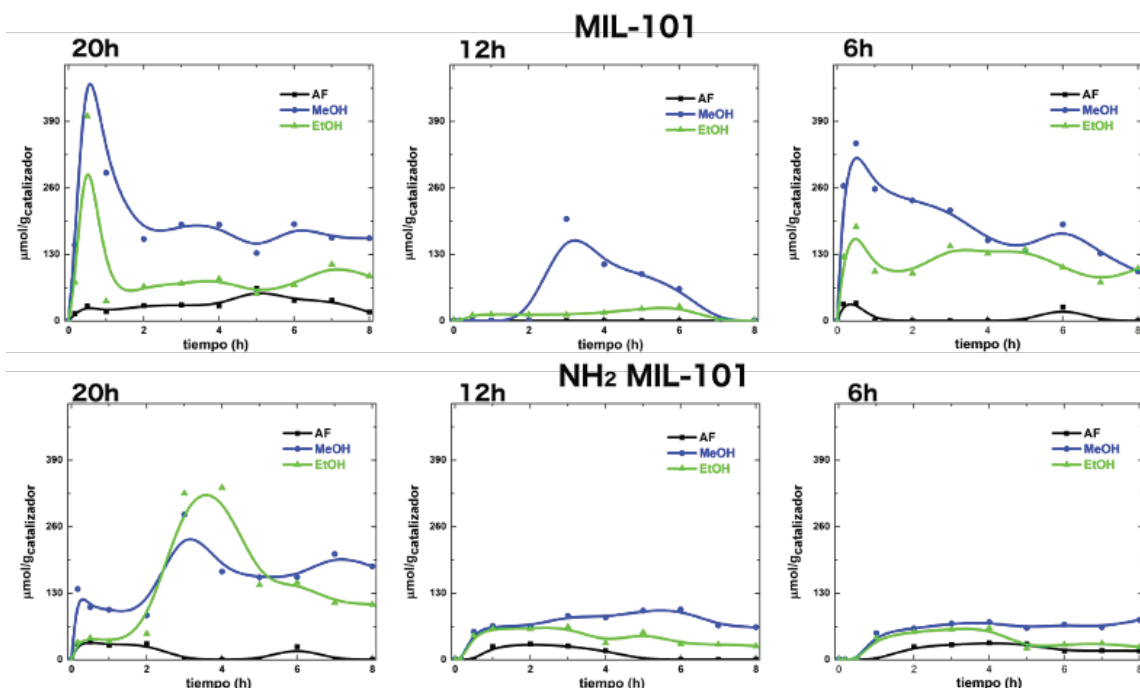


Figura 55 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO_2 , para las series MIL-101 y NH_2 MIL-101 (20h, 12h,y 6h), en sistema *batch*

La Figura 56 muestra las tasas de producción para ambas series, donde el material MIL-101 6h muestra la mayor tasa de producción, por lo que se determinó trabajar con este catalizador para la reacción en el sistema de flujo continuo. Además, este material mostró la mayor capacidad de adsorción de CO_2 y una morfología peculiar al observar cristales ortorrómbicos de dos tamaños diferentes.

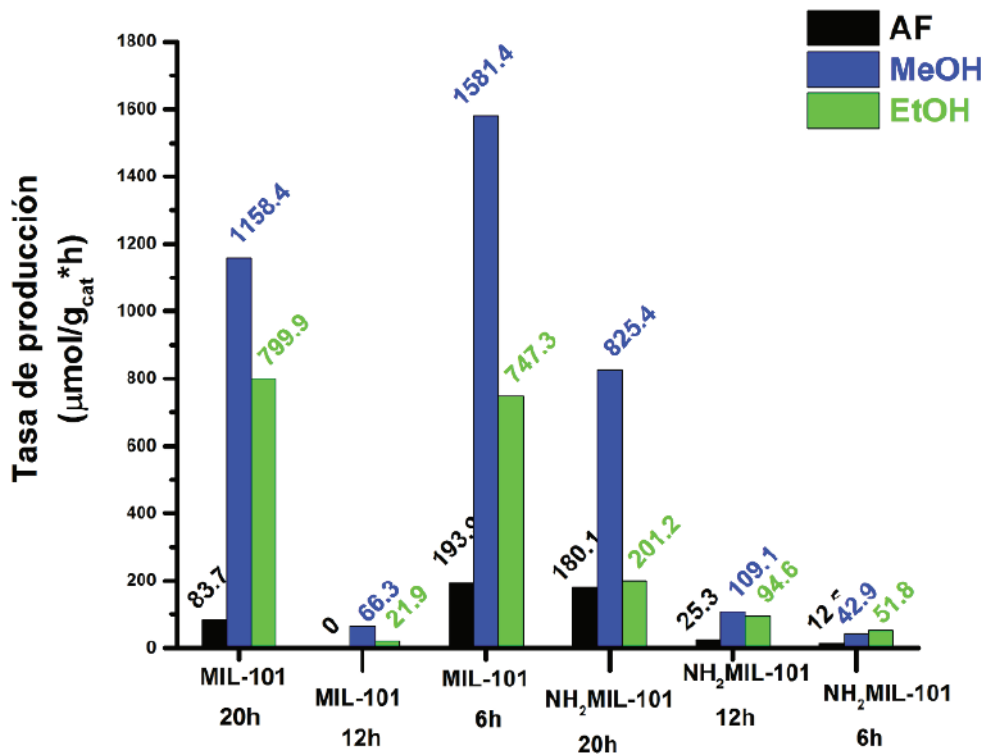


Figura 56 Mejores valores de la tasa de producción para ambas series de MIL-101 y NH₂ MIL-101, en sistema *batch*

Los resultados de la actividad fotocatalítica usando el sistema de flujo continuo en los materiales MIL-101 6h y NH₂ MIL-101 20h son mostrados en la Figura 57. La muestra MIL-101 con luz visible no mostró actividad por ello no se observa en la Figura 57. Mientras que, cuando es usada la luz UV en el material MIL-101 se observa actividad, sin embargo, ésta es baja con respecto al NH₂ MIL-101.

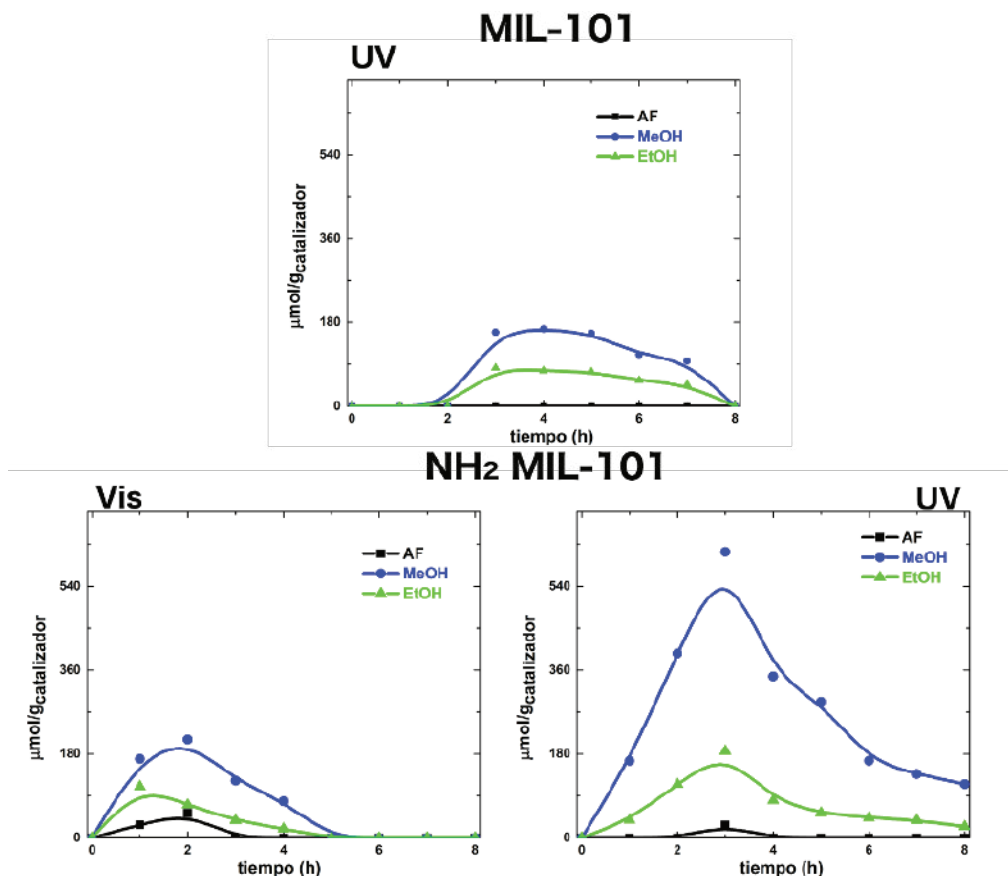


Figura 57 Resultados obtenidos de la fotoreducción de CO_2 , para los catalizadores MIL-101 6h y NH_2 MIL-101 20h, en sistema de flujo continuo utilizando radiación UV o Visible

La Figura 58 muestra la tasa de producción de los productos de reacción en el sistema de flujo continuo para ambos materiales, donde el valor más alto es casi $170 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ para el NH_2 MIL-101 sintetizado durante 20 horas y utilizando luz UV.

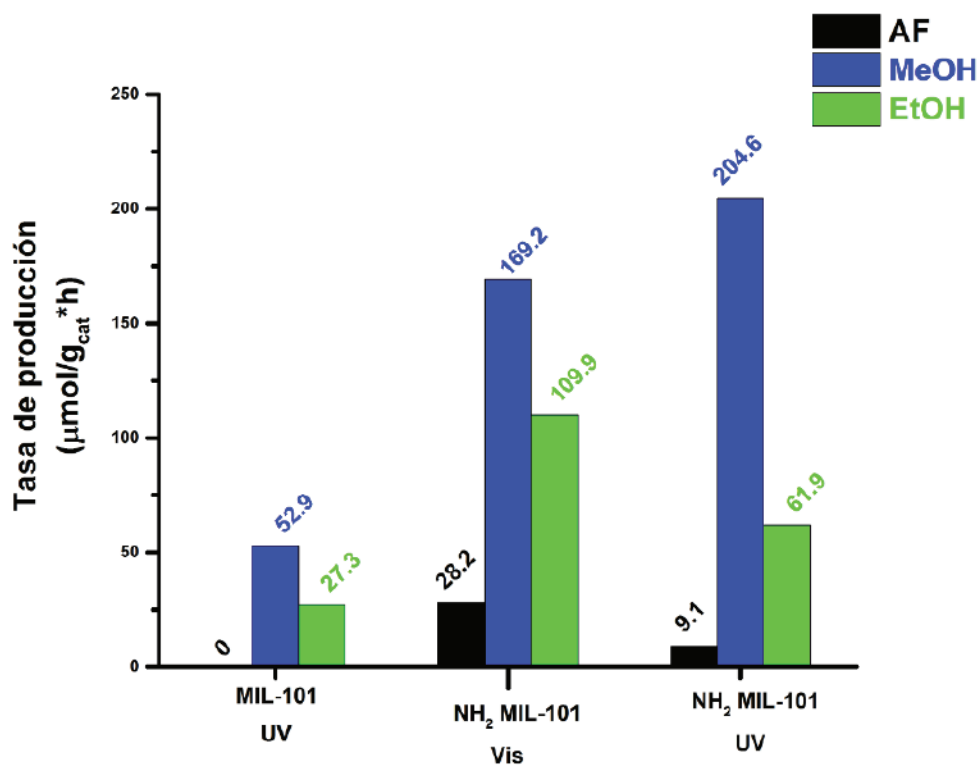


Figura 58 Mejores valores de tasa de producción para MIL-101 6h y NH₂ MIL-101 20h en sistema de flujo continu

6.4 Estabilidad estructural

Es bien conocido que algunas MOFs presentan baja estabilidad térmica en medios acuosos. Debido a ello, es importante determinar si después de la reacción, la estructura del material se mantiene sin cambio alguno. En la Figura 59 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los materiales usados MIL-125 y NH_2 -MIL-125 en el sistema batch (SB) y flujo continuo (FC). Para el caso de los materiales Mil-125 y NH_2 -MIL-125 usados, en el sistema batch no se observan los picos característicos de la MOF, en lugar de ellos se muestran nuevos picos atribuibles a la formación de TiO_2 en fase anatasa y rutilo, indicativo del colapso de la estructura. Sin embargo, en los materiales MIL-125 y NH_2 -MIL-125 usados en el sistema de flujo continuo se muestran los picos característicos de la MOF (insertado) mostrando que la estructura se mantiene después de la reacción. Esto último puede ser debido a la baja concentración de vapor de agua que entra en contacto con el catalizador.

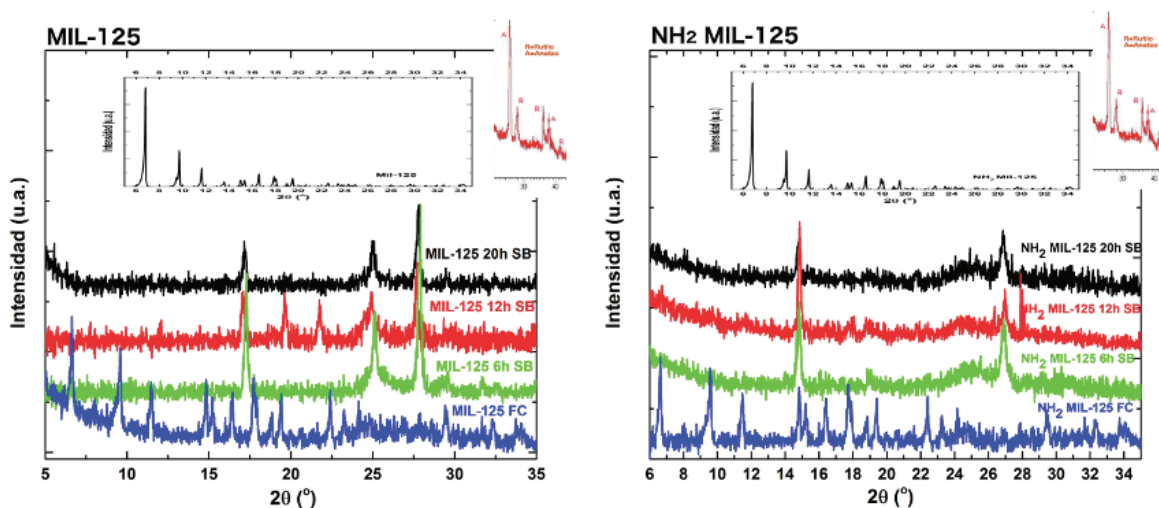


Figura 59 Patrones de difracción del MIL-125 y NH_2 MIL-125 después de la reacción en el sistema batch (SB) y flujo continuo (FC)

Para el caso de la serie UiO-66 y NH₂ UiO-66 usados (Figura 60), se observaron todos los picos característicos del MOF (insertado), indicativo de la elevada estabilidad de estos materiales en medio acuoso. Por lo que este material representa un aporte importante para su aplicación en reacciones de reducción fotocatalítica de CO₂ y H₂O a productos de valor agregado (ácido fórmico, formaldehído) y combustibles (metano, metanol, etanol, hidrógeno, etc.).

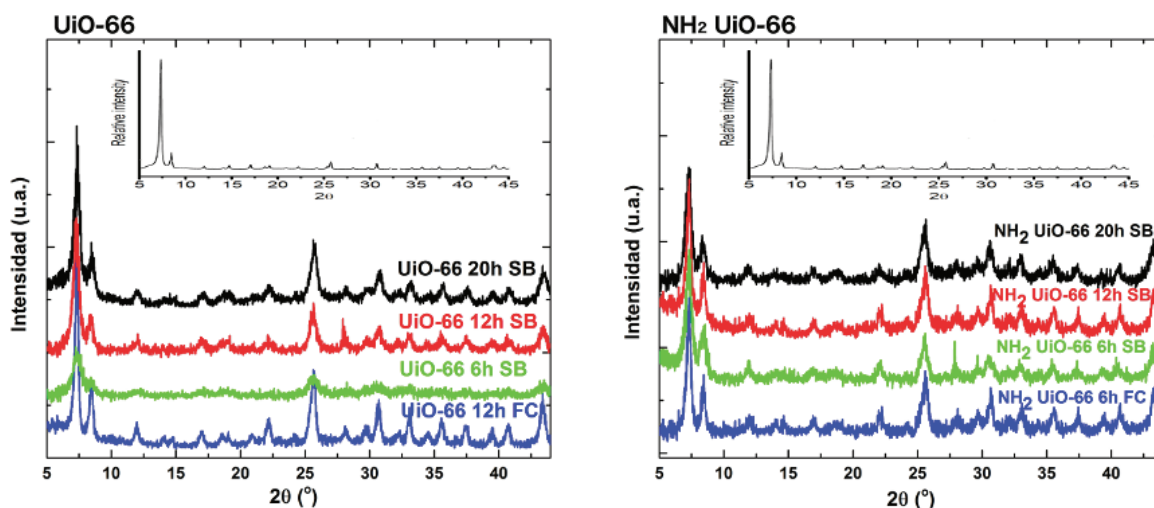


Figura 60 Patrones de difracción del UiO-66 y NH₂ UiO-66 después de la reacción en el sistema batch (SB) y flujo continuo (FC)

Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales MIL-101 y NH₂-MIL-101 usados en el sistema batch mostraron una pérdida total de la estructura del MOF (Figura 61) mientras que estos materiales usados en el sistema de flujo continuo muestran un colapso parcial de la estructura.

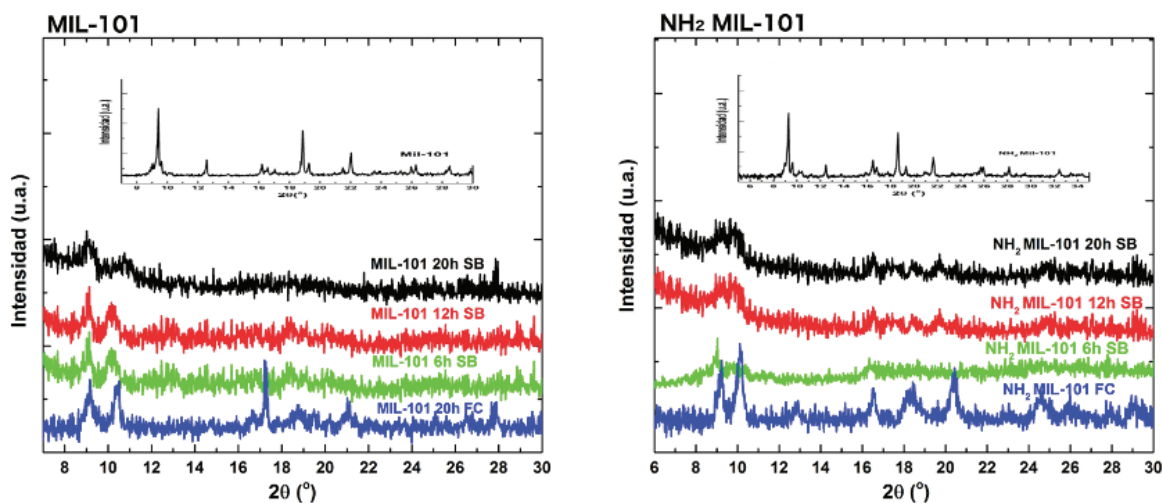


Figura 61 Patrones de difracción del MIL-101 y NH₂ MIL-101 después de la reacción en el sistema batch (SB) y flujo continuo (FC)

7 Conclusiones

Se sintetizaron tres diferentes catalizadores; MIL-125 (Ti), UiO-66 (Zr) y MIL-101 (Fe), sin y con un grupo amino en el ligando orgánico BDC a diferentes tiempos de síntesis (6, 12 y 20h).

De los análisis de DRX se observó que todos los materiales presentaron los difractogramas característicos con tamaños de cristal nanométricos. Mientras que, en los análisis de espectroscopia Raman y FTIR fue posible observar la interacción entre el ligando orgánico y oxoclústeres metálicos.

La presencia del grupo amino afecta considerablemente su brecha energética, la cual disminuye debido a la fotosensibilidad de los grupos cromóforos presentes en el ligando orgánico.

Todos los materiales presentaron actividad catalítica, sin embargo, el tamaño de cristal, la cristalinidad, el área específica, tamaño de poro y morfología afectan considerablemente la misma. Además, el grupo amino en los materiales permite disminuir su banda prohibida en la cual es posible utilizar luz en la región del visible.

Las MOFs en general muestran baja estabilidad en el agua, sin embargo, con el sistema de flujo continuo propuesto en este trabajo, se logró obtener resultados congruentes con la teoría de transferencia de cargas y además, conservar la estructura al menos por un ciclo catalítico de 8 horas. Por lo que, este sistema abre las posibilidades para aplicaciones reales y futuristas donde es necesario una producción continua de metanol o etanol para su posible aplicación en vehículos de automotor.

En el caso de la serie MIL-125 y MIL-101 mostraron baja actividad fotocatalítica en el sistema de flujo continuo con respecto al sistema batch, esto puede deberse a que en el sistema batch para estas series, se observó un colapso de la estructura y posiblemente la formación de óxidos metálicos, lo que permite que el material siga funcionando.

Un aporte importante en la síntesis de los materiales convencionales MIL-125, UiO-66 y MIL-101, es que es posible obtener los materiales con menor tiempo de síntesis, en donde observamos que con 6 horas de síntesis los materiales son formados con la estructura deseada; además, éstos mostraron la mayor actividad catalítica, lo que permite disminuir el gasto energético en la síntesis de los MOFs.

Como siguiente paso a la presente investigación se propone utilizar estos materiales en sistemas fotocatalíticos multicomponente, para aumentar la transferencia de electrones entre la MOF y el sustrato.

8 Apéndice

8.1 fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas

8.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X es empleada para recopilar información cualitativa y cuantitativa sobre la(s) fase(s) cristalinas presentes en un sólido.

La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, cuyo espaciado deberá ser aproximadamente igual a la longitud de onda incidente. En los sólidos cristalinos los átomos al estar ordenados de una manera regular constituyen centros de dispersión, y por lo general son utilizados rayos-X con alrededor de 1 Å de longitud de onda ya que es una longitud de onda cercana a la distancia que hay entre los átomos y por lo tanto capaz de interactuar con éstos.

El proceso de difracción de rayos-X se da por la interacción de un fotón de la radiación electromagnética incidente con un orbital electrónico del átomo del cristal, creando así una red de difracción tridimensional. Para que se lleve a cabo este proceso, los rayos difractados deberán cumplir con las condiciones de la ley de Bragg (Figura 62).

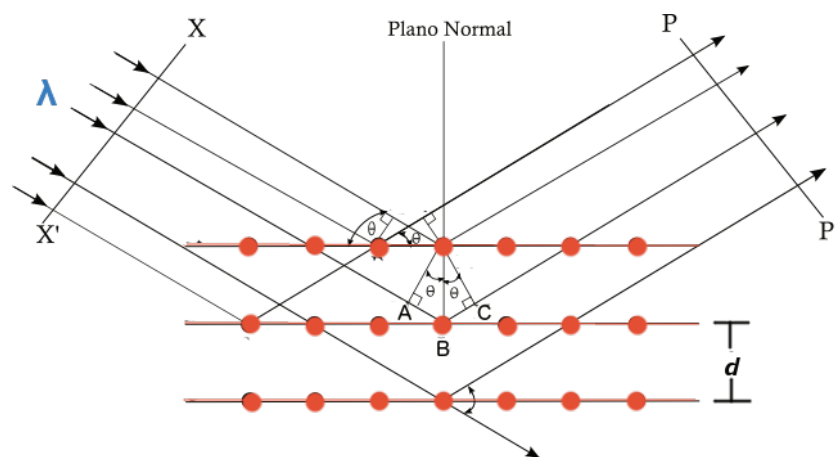


Figura 62 Proceso de difracción de rayos-x

$$\text{Ley de Bragg: } n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde, n es un número entero y es la diferencia de camino recorrido de los rayos-X adyacentes y que tienen una longitud de onda λ , d es el espacio entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de dispersión.

En el estudio de polvos cristalinos cada muestra está constituida por muchos granos cristalinos orientados aleatoriamente. Los espectros de difracción son diferentes para cada compuesto y cada pico representa una solución a la ley de Bragg⁷⁰.

8.1.2 Espectroscopia Infrarrojo (IR)

La espectroscopia de infrarrojo (IR) utiliza la porción del espectro electromagnético que está entre la región del visible y las microondas. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, el espectro infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano.

Tabla 11 Regiones del infrarrojo en el espectro electromagnético

Región	Intervalo de longitud de onda (μm)	Intervalo de longitud de onda (cm^{-1})
Cercano	0.78 – 2.5	12800 - 4000
Medio	2.5 - 50	4000 - 200
Lejano	50 - 1000	200 - 10

La región más utilizada abarca de los 4000 a los 625 cm^{-1} ya que corresponde a la separación entre estados de energía vibratoria adyacentes en moléculas orgánicas. La absorción de un fotón de radiación infrarroja excita una molécula desde su estado vibratorio más bajo o *basal* a uno mayor. Estas vibraciones pueden ser de tensión o flexión:

Las vibraciones de tensión se acercan y alejan en dirección del enlace, y pueden ser simétricas o antisimétricas (Figura 63). Y en las vibraciones de flexión pueden variar los ángulos, pero no las longitudes de enlace.

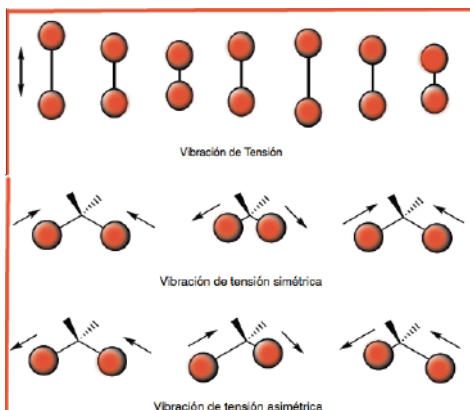


Figura 63 Vibraciones moleculares de tensión

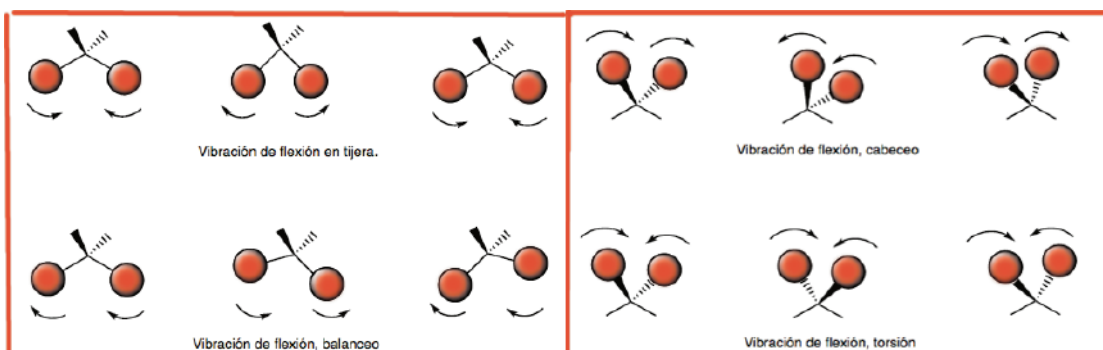


Figura 64 Vibraciones moleculares de flexión

Al utilizar espectroscopia de IR para la determinación de estructuras, por lo general se destacan las bandas en el intervalo de 4000 a 1600 cm^{-1} porque ésta es la región donde se encuentran las vibraciones de los grupos funcionales particulares; además, la región de 1300 a 625 cm^{-1} se conoce como la región de huellas dactilares; ya que es en esta región donde las bandas del espectro varían de un compuesto a otro⁷¹.

En general con esta técnica son detectables los enlaces covalentes polares y los momentos vibracionales que inducen a un momento dipolar. No son detectables los enlaces covalentes no polares, enlaces iónicos y gases nobles.

8.1.3 Espectroscopia Raman

Esta técnica es atribuida al físico Chandrasekara Venkata Raman, premio Nobel de física en 1930 y está basada en la dispersión inelástica de la luz monocromática que usualmente proveniente de un láser. Esta luz de frecuencia ν_0 se incide sobre la muestra para determinar sus propiedades moleculares, dando como resultado diversas interacciones fotón-molécula (Figura 65):

- Dispersión Rayleigh: mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra
- Dispersión Raman: Hay un cambio en la frecuencia ν_0 de los fotones incidentes, aportando información sobre las vibraciones, rotaciones y otras frecuencias de transiciones moleculares

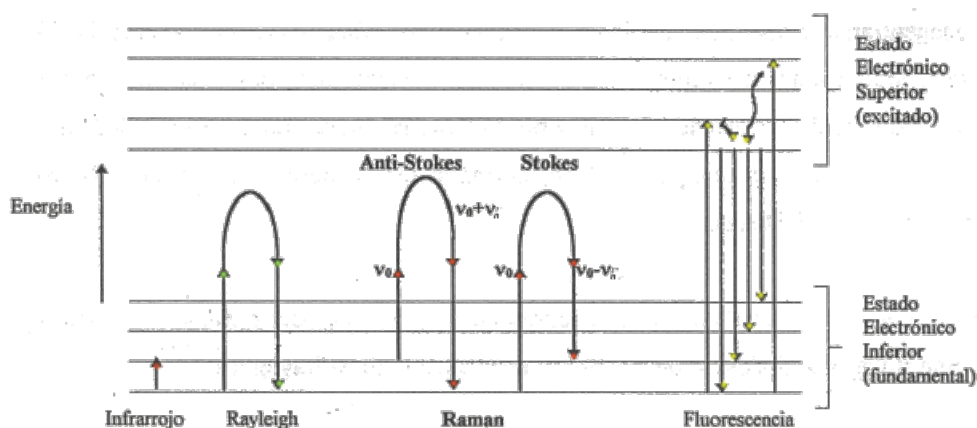


Figura 65 Diagrama energético de la interacción fotón-molécula

La radiación incidente (ν_0), por lo general es absorbida por las moléculas en estado vibracional bajo o fundamental, y si la molécula regresa a un estado vibracional de mayor energía al estado fundamental, entonces la energía emitida es de menor frecuencia ($\nu_0 - \nu_n$) que la de incidencia, y es llamada dispersión Raman Stokes y son éstas las que se pueden observar típicamente en los espectros Raman⁷².

8.1.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La mayoría de las moléculas absorben radiación visible o ultravioleta, por lo tanto esta técnica comprende las regiones del espectro electromagnético visible con longitudes de onda que va de los 400 a 800 nm, y el ultravioleta con longitud de onda en el intervalo de 200 a 400 nm.

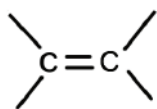
En un espectro de absorción de UV-Vis se obtienen bandas máximas de absorción a ciertas longitudes de onda λ_{max} . Pueden obtenerse más de una banda de absorción y cada una de estas bandas representa una transición energética del orbital de mayor energía ocupado (HOMO) al orbital molecular de menor energía desocupado (LUMO). Estas transiciones involucran electrones: π , σ , n (electrones de valencia no enlazantes), de transferencia de carga, d y f . En una molécula cuando se absorbe energía, los átomos pueden rotar o vibrar con respecto a ellos.

Transiciones energéticas $\sigma \rightarrow \sigma^*$: estas transiciones requieren demasiada energía y por lo general en un espectro habitual de UV-Vis (200 – 800 nm) no se pueden observar ya que por lo general se encuentran alrededor de 125 nm.

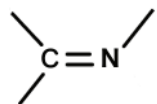
Transiciones energéticas $n \rightarrow \sigma^*$: éstas transiciones son menos energéticas que las anteriores y pueden ser observadas en un rango de 150 a 200 nm.

Transiciones energéticas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$: Estas son las más comunes en espectroscopia UV-Vis ya que se encuentran habitualmente de 200 a 700 nm .

Algunos ejemplos de grupos funcionales y sus transiciones energéticas se observan a continuación:



Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (170 nm)



Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (190 nm)

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (300 nm)

8.1.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS)

En la microscopia electrónica de barrido se hace un barrido de la muestra en repetidas ocasiones con un haz de electrones de aproximadamente 1 μm de diámetro. Los electrones emitidos (electrones primarios) colisionan con la superficie del material creando así una diferencia en la intensidad del haz de electrones expulsados (electrones secundarios). De esta manera, el detector de electrones secundarios conectado a una pantalla, hace que se puedan observar imágenes que detectan las variaciones en la topografía superficial del material analizado.

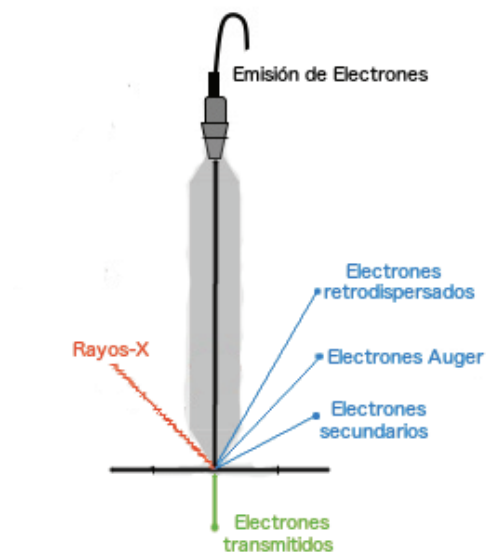


Figura 66 Interacción de los electrones con la materia

El análisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) utiliza un detector de rayos-X en el microscopio electrónico. Los rayos-X son emitidos cuando los electrones secundarios son expulsados ionizando la muestra, dejando de esta manera una vacante en el orbital más cercano al núcleo y los electrones del orbital externo descienden a ocupar el lugar del electrón expulsado;

regresando al equilibrio y emitiendo un fotón de rayos-X. La energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el número de protones en el núcleo y por lo tanto con el peso atómico de cada elemento⁷³.

8.1.6 Propiedades texturales

El estudio de estas propiedades está relacionado con la adsorción de gases o vapores en un sólido, estos fenómenos de adsorción pueden dar información sobre el área específica y la estructura porosa del sólido. La adsorción en un sólido puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción); en la fisisorción las interacciones sólido-gas están dadas principalmente por fuerzas de Van der Waals, y en la quimisorción hay una interacción química sólido-gas, esta interacción se destaca principalmente por compartir o transferir electrones entre el gas y los átomos o iones superficiales del sólido.

En la fisisorción de nitrógeno se originan fuerzas de atracción de tipo London o dipolo-dipolo. El nitrógeno al ser un gas no polar se pone en contacto con el sólido desgasificado, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa; este equilibrio depende de la temperatura y presión del gas, entonces, estudiando la energía de interacción entre el sólido y el gas se pueden generar las isoterma de adsorción (Figura 67), relacionando el volumen de las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante⁷⁴.

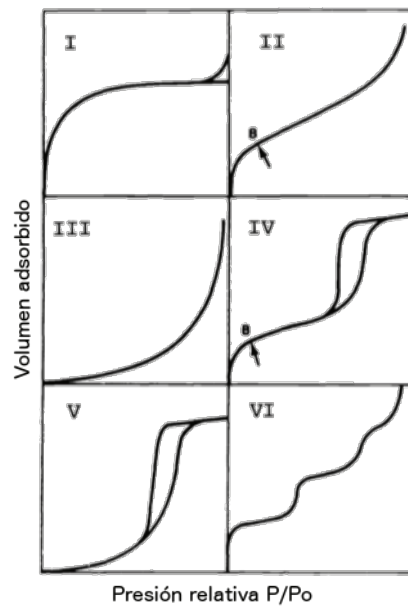


Figura 67 Tipos de isotermas

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) es la forma más común de calcular el área específica a partir de la isoterma de adsorción de gases y se fundamenta en la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m c} * \frac{P}{P_0}$$

Donde:

P = presión de equilibrio

P_0 = presión de saturación del vapor

c = constante

V_m = capacidad de la monocapa

8.2 Ecuación de Scherrer

El tamaño de partícula se determinó utilizando la información obtenida de los patrones de difracción de rayos-X, con ayuda de la herramienta *Scherrer Calculator* del software *X'Pert HighScore Plus*, la cual utiliza como fundamento la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

L = tamaño de partícula en dirección vertical con respecto al plano

K = constante de factor de forma igual a 0.891

λ = longitud de onda de la radiación utilizada

β = Anchura del pico a media altura ("corrected full width at half maximum" FWHM)

θ = Ángulo de difracción

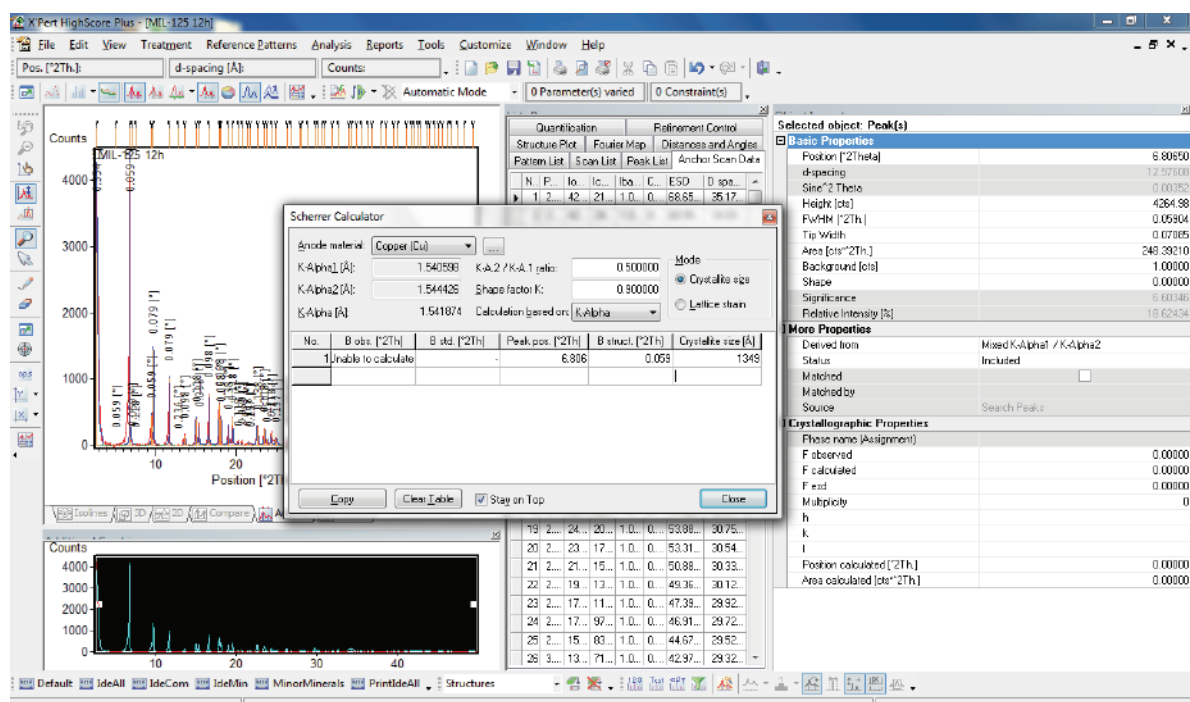


Figura 68 Captura de pantalla de la herramienta *Scherrer Calculator* del software *X'pert HighScore Plus*

8.3 Cálculo de la brecha energética

El cálculo aproximado de la brecha energética de los materiales se determinó mediante el método de reflectancia difusa y la función de Kubelka-Munk:

$$[F(R)hv]^{\frac{1}{n}} = C(hv - E_g)$$

Donde:

h = constante de Plank (6.6×10^{-34} J/s)

ν = frecuencia de oscilación

E_g = Energía de la brecha

C = constante de proporcionalidad

n = constante relacionada al modo de transición

$n = 1/2$ para una transición directa

$n = 2$ para una transición indirecta

Los valores de longitud de onda del gráfico obtenido por reflectancia difusa se transformaron a valores de energía mediante la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239.8 \text{ eV (nm)}}{\lambda \text{ (nm)}}$$

Donde:

c = Velocidad de la luz (m/s)

h = Constante de Plank (J/s)

λ = Longitud de onda (nm)

Por último, al graficar $[F(R)hv]^{1/n}$ en función de (hv) , la intersección de la pendiente de esta gráfica con el eje de las abscisas ($y=0$) proporciona el valor de la brecha energética. (Figura 69 y Figura 70).

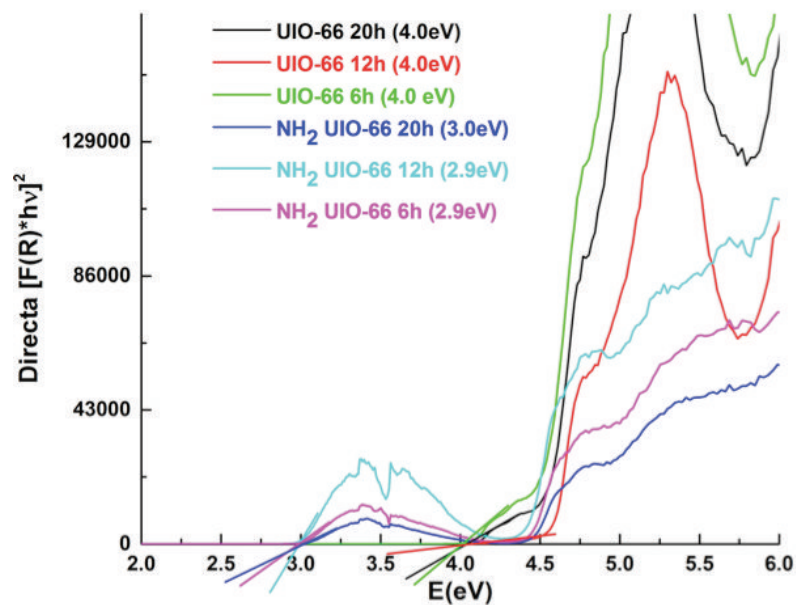


Figura 69 Espectros de las series UiO-66 por reflectancia difusa para la obtención de la brecha energética directa por el método Kubelka-Munk

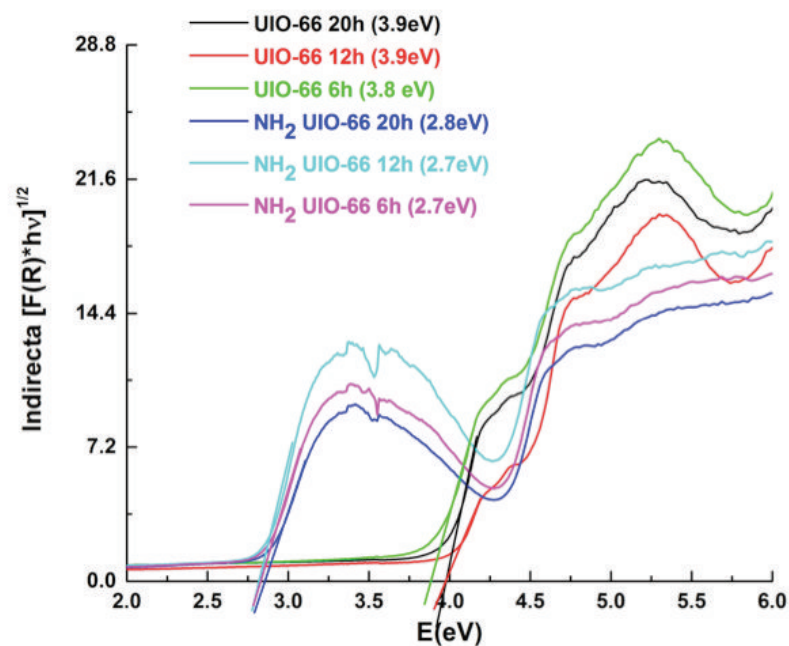


Figura 70 Espectros de las series UiO-66 por reflectancia difusa para la obtención de la brecha energética indirecta por el método Kubelka-Munk

8.4 Caracterización de la instrumentación utilizada

8.4.1 Lámparas

Se midieron las potencias de las lámparas variando la distancia de la fuente de luz al sensor térmico y la longitud de onda de trabajo. La longitud de onda de trabajo de las lámparas se determinó mediante un espectrofotómetro con detector de fibra óptica *Ocean Optics QE65000*. La potencia de las lámparas utilizadas se midió con un equipo de sensores térmicos de la serie C de *Thorlabs S302C*, el cual tiene un rango de detección de 250 a 11000 nm.

Lámpara luz visible

Características y datos del fabricante:

Reflector fijo de LEDs de luz blanca 50W laser & led REF50B00



Figura 71 Reflector fijo de LEDs

Los reflectores fueron modificados con una tapa y un aditamento tubular para concentrar la luz hacia un área específica como se muestra en la Figura 72.



Figura 72 Aditamento tubular para canalizar la emisión de luz

Potencia

Distancia (cm)	Watts (W)	Candelas (cd)
16.5	0.068	
17.5	0.065	
20	0.054	
23	0.054	

Tabla 12 Resultados de potencia emitida a diferentes distancias de la fuente de luz

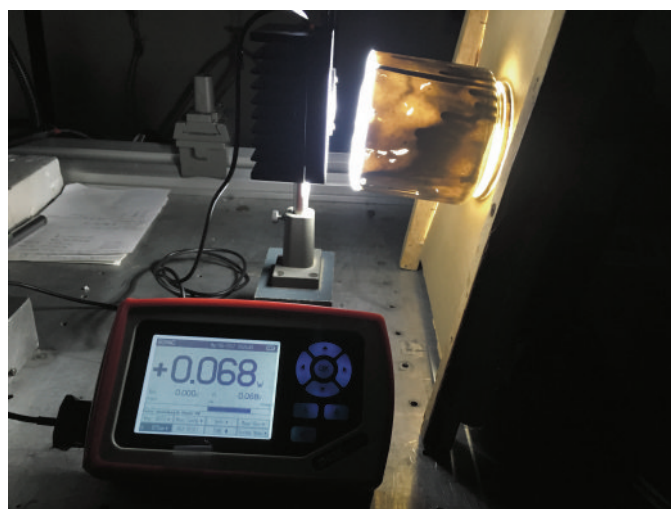


Figura 73 Equipo de sensores térmicos para el estudio de potencia

Determinación de la longitud de onda de la lámpara utilizada

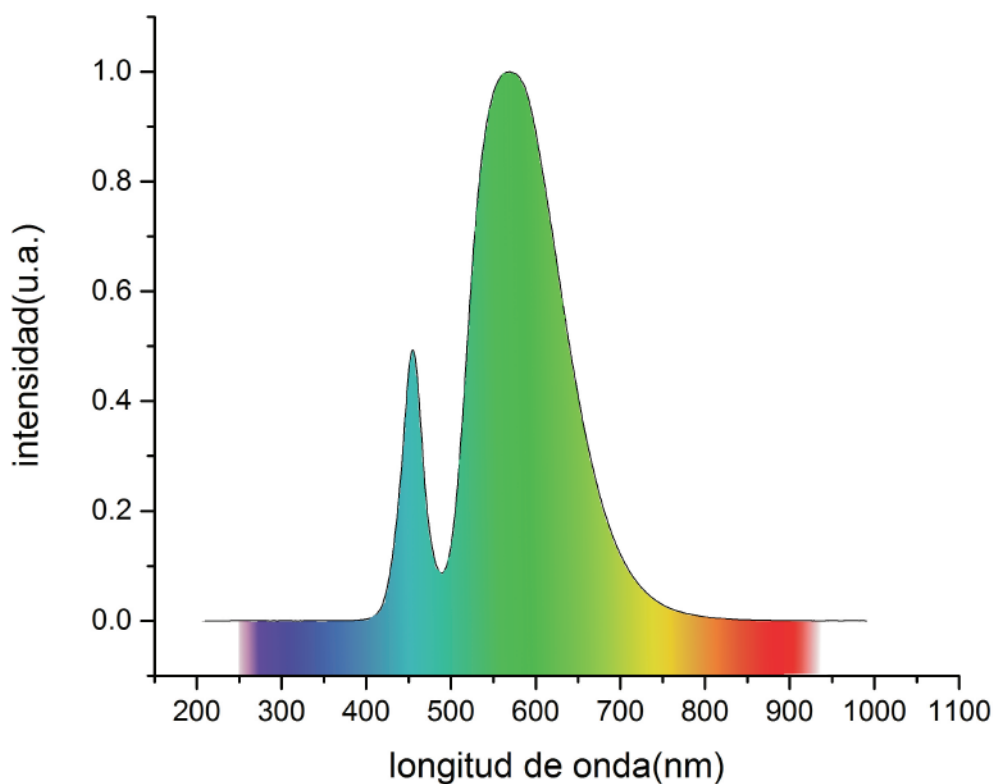


Figura 74 Barrido en el espectro electromagnético para determinar la longitud de onda de la lámpara

En la Figura 74 se muestran dos máximos convergentes en 568 y 455 nm, los cuales se encuentran dentro de la región del espectro electromagnético de luz visible (350–750 nm).

Lámpara luz UV

Características y datos del fabricante:

- Fabricante: UVP
- Lámpara UV compacta UVGL-25
- 4 W con opción de emitir radiación a 254 o 365 nm
- 0.16 A
- Lámpara de Hg

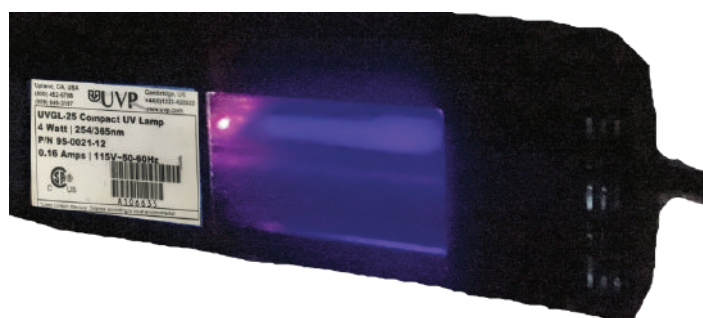


Figura 75 Lámpara UV

8.4.2 Reactores

Se utilizaron dos reactores de tres bocas, uno de cuarzo (Figura 76) y otro de vidrio (Figura 78), los cuales tienen un diseño similar al tener una de las caras planas para evitar efectos de reflexión de la luz.

Cada uno de los reactores se caracterizó mediante espectrofotometría UV-Vis en un equipo de la marca *GBC Cintra20*.

Reactor de cuarzo



Figura 76 Reactor de cuarzo

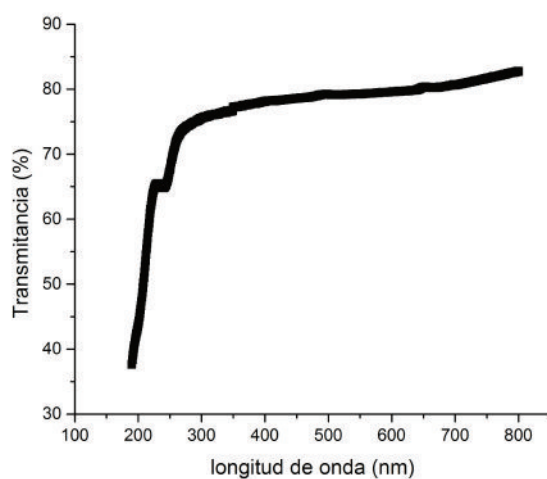


Figura 77 % de transmitancia en UV-Vis del reactor de cuarzo

De acuerdo al gráfico obtenido en la Figura 77, se observa hasta un 50 % de transmitancia alrededor de los 205 nm, lo que hace ideal a este reactor para reacciones que utilicen luz ultra violeta o visible.

El máximo de % de transmitancia se obtuvo alrededor de los 800 nm, con un 82 %. El resto de la luz puede ser difractada por la parte posterior circular del reactor.

Reactor de vidrio



Figura 78 Reactor de vidrio

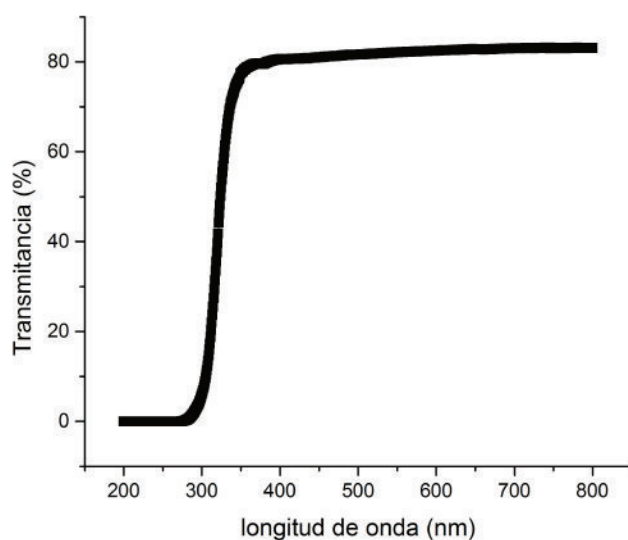


Figura 79 Transmitancia del reactor de vidrio (%) en UV-Vis

De acuerdo al gráfico obtenido en la Figura 79 se obtiene hasta un 80 % de transmitancia al alrededor de los 350 nm. Por lo tanto, este reactor puede ser utilizado para reacciones llevadas a cabo en la región visible del espectro electromagnético y de esta manera adecuado para la lámpara de luz blanca caracterizada anteriormente (Pag. 104).

El valor promedio máximo de % de transmitancia es de 80 %. El resto de la luz puede ser difractada por la parte posterior circular del reactor.

8.5 Curvas de calibración en el cromatógrafo de gases

8.5.1 Ácido fórmico

ppm	Área GC
5	0.24
10	0.44
15	0.68
20	1
30	1.4
50	2.6

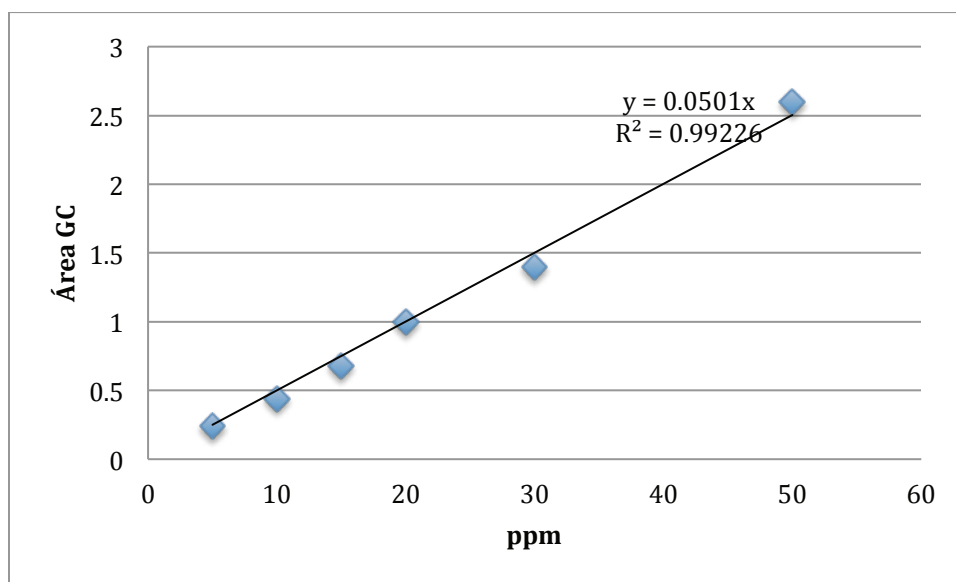


Figura 80 Curva de calibración del ácido fórmico

8.5.2 Formaldehído

ppm	Área GC
5	0.47
10	0.99
15	1.4
20	1.8
30	2.8
50	4.5

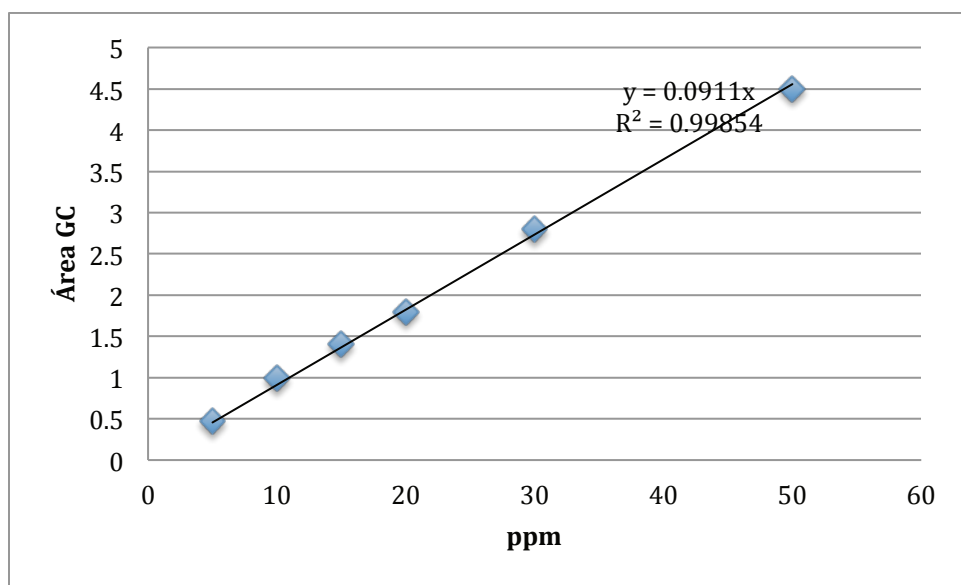


Figura 81 Curva de calibración del formaldehído

8.5.3 Metanol

ppm	Área GC
5	0.11
10	0.27
15	0.33
20	0.45
30	0.7
50	1.1

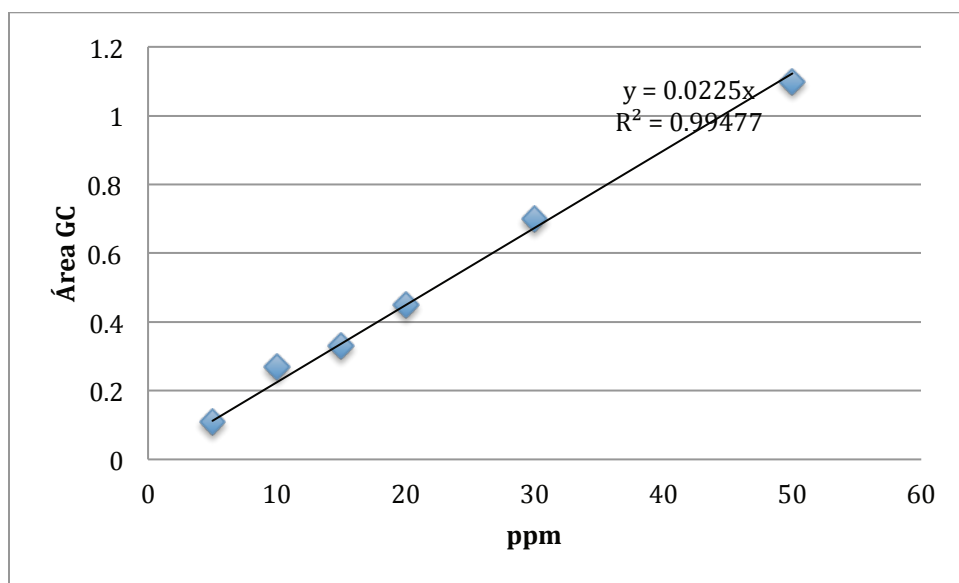


Figura 82 Curva de calibración del metanol

8.5.4 Etanol

ppm	Área GC
5	0.23
10	0.59
15	0.75
20	0.94
30	1.5
50	2.3

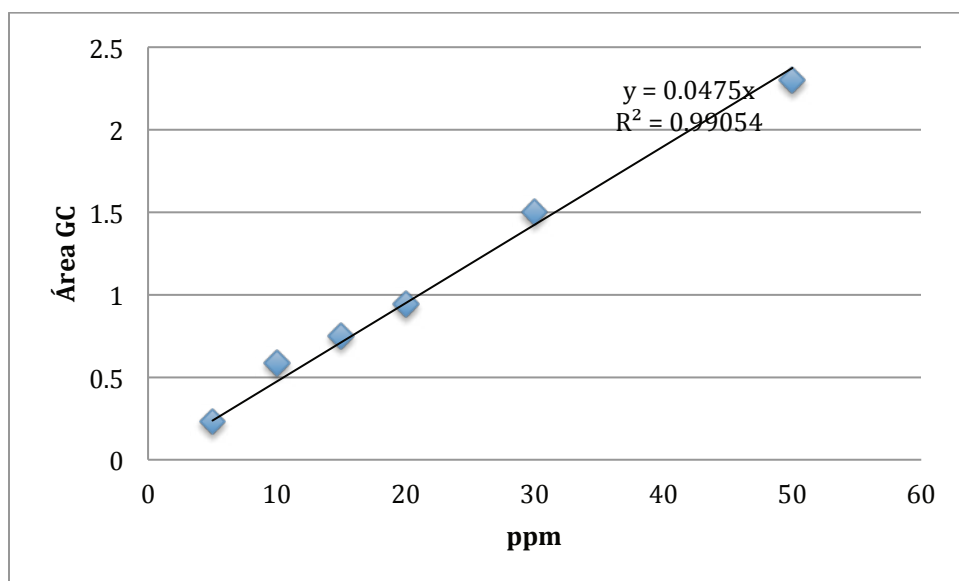


Figura 83 Curva de calibración del etanol

9 Referencias

¹ The World Bank. (s.f.). *The World Bank data*. Obtenido de <http://datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.PC?locations=MX>.

² Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2016). *Guía de Usuario: Registro Nacional de Emisiones (RENE)*. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

³ Secretaría de Energía. (2012). *Atlas de Almacenamiento Geológico de CO₂*, México. México.

⁴ D'Alessandro, D. M. (2011). Toward carbon dioxide capture using nanoporous materials. *Pure & Applied Chemistry*, 83, 57-66.

⁵ Sabouni, R. (2014). Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 8, 5427–5449.

⁶ Illia, G. S. (2009). *Nanotecnología. El desafío del siglo XXI*. Buenos Aires, Argentina: Editorial Universitaria de Buenos Aires.

⁷ Blankenship, R. E. (2010). Early Evolution of Photosynthesis. *American Society of Plant Biologists*, 154, 434-438.

⁸ A. Socorro y R. Cristobal. (2013). Fotosíntesis Artificial. Comparación con el mecanismo natural. *Revista Cubana de Física*, 30, 9-13

⁹ Daud, S. D. (2014). A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion. *RSC Advances*, 4, 20856–20893.

-
- ¹⁰ Stefano Protti, A. A. (2014). Photocatalytic generation of solar fuels from the reduction of H₂O and CO₂: a look at the patent literature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 19790-19827
- ¹¹ Kimfung Lia, X. A. (2014). A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, 224, 3–12
- ¹² Farrera, L. (s.f.). *Conductores Semiconductores y Aislantes*. Obtenido de Facultad de Química UNAM: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.
- ¹³ Hong-Cai Z., Kitagawa S. (2014). Metal–Organic Frameworks (MOFs). *The Royal Society of Chemistry*, 43, 5415-5418.
- ¹⁴ Rowsell, J. L. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-1.
- ¹⁵ Horike, s. (2009). Soft Porous Crystals. *Nature Chemistry*, 1, 695-704.
- ¹⁶ Abbasi A., Tharigi. S. (2012). A three-dimensional highly stable cobalt(II) metal–organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties. *Metal Chem*, 37, 679-685.
- ¹⁷ A. Majedi, F. D. (2016). Metal-organic framework materials as nano photocatalyst. *Nano Dimens*, 7(10.7508/ijnd.2016.01.001), 1-14.
- ¹⁸ Stock, S. B. (2012). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *American Chemical Society*, 112, 933-969.

-
- ¹⁹ Teng Zhang, W. L. (2014). Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *The Royal Society of Chemistry* , 43, 5982 – 5993.
- ²⁰ Katrien G. M. Laurier, F. V. (2013). Iron(III)-Based Metal–Organic Frameworks As Visible Light Photocatalysts. *American Chemical Society*, 135, 14488-14491.
- ²¹ M. A. Nasalevich, a. R.-F. (2015). Co@NH₂-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal– organic framework-based composite for light- driven H₂ production. *Energy & Environmental Science*, 8, 364-375.
- ²² Herme G. Baldovi, M. K. (2015). Transient absorption spectroscopy and photochemical reactivity of CAU-8. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 3607-3613.
- ²³ Rajneesh Misr, Prabhat Gautam. (2014). Tuning of the HOMO–LUMO gap of donorsubstituted symmetrical and unsymmetrical benzothiadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 12, 5448–5457.
- ²⁴ Xiaobo Chen, Shaohua Shen. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.*, 110 (11), 6503–6570.
- ²⁵ Maykel de Miguel, F. R. (2012). Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal–Organic Framework MIL-125(Ti)-NH₂. *ChemPhysChem* , 13, 3651 – 3654.
- ²⁶ Katrien G. M. Laurier, E. F. (2014). Delayed electron–hole pair recombination in iron(III)-oxo metal–organic frameworks. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 16 , 5044 - 5047.

-
- ²⁷ Sabouni, R. (2014). Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 , 5427–5449.
- ²⁸ Hongxu Guo, F. L. (2015). Metal–organic framework MIL-125(Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Appl. Organometal. Chem.* , 29, 12 - 19.
- ²⁹ Ying Zhang, B. F. (2014). Humidity sensing properties of FeCl₃-NH₂-MIL-125(Ti) composites. *Sensors and Actuators B.*, 201, 281–285.
- ³⁰ Florence Ragon, H. P. (2014). In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *American Chemical Society*, 53, 2491-2500.
- ³¹ Axianghui Li, W. G. (2017). Quinone-modified NH₂-MIL-101(Fe) composite as a redox mediator for improved degradation of bisphenol A . *Journal of Hazardous Materials*, 324, 665-672 .
- ³² Meenakshi Dan-Hardi. (2009). A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *American Chemical Society*, 131, 10857–10859.
- ³³ Ha L. Nguyen. (2017). The chemistry of titanium-based metal–organic frameworks. *New J. Chem.*, 41, 14030-14043.
- ³⁴ Sedigheh Abedi, Ali Morsali. (2015). Improved photocatalytic activity in a surfactant assisted synthesized Ti-containing MOF photocatalyst under blue LED irradiation. *New J. Chem.*, 39, 931-937.

-
- ³⁵ Shen Hu, Min Liu, Keyan Li. (2014). Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 9645-9650.
- ³⁶ Xingzhong Yuan, Hou Wang. (2016). One-pot self-assembly and photoreduction synthesis of silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/MIL-125(Ti) photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity. *Appl. Organometal. Chem.*, 30, 289-296.
- ³⁷ Irina D. Ivanchikova, Ji Sun Lee. (2014). Highly Selective H₂O₂-Based Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones Over MIL-125 Metal–Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 132-139.
- ³⁸ Frederik Vermoortele, Michael Maes. (2011). p-Xylene-Selective Metal Organic Frameworks: A Case of Topology-Directed Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18526-18529.
- ³⁹ Nicholas D. McNamara, Gregory T. Neumann. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds. *Journal of Catalysis*, 305, 217–226.
- ⁴⁰ Dangqin Jin, Qin Xu. (2015). Photoelectrochemical detection of the herbicide clethodim by using the modified metal-organic framework amino-MIL-125(Ti)/TiO₂. *Springer-Verlag Wien*, 182, 1885-1892.
- ⁴¹ Yanghe Fu, Dengrong Sun. (2012). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angew. Chem*, 51, 3364 –3367.
- ⁴² Antonio Torrisi, Robert G. Bell. (2010). Functionalized MOFs for Enhanced CO₂ Capture. *Crystal Growth & Design*, 10, 2839–2841.

-
- ⁴³ Se-Na Kim, Jun Kim. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catalysis Today*, 204, 85– 93.
- ⁴⁴ Jasmina Hafizovic Cavka, Soren Jakobsen. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850–13851.
- ⁴⁵ Sachin Chavan, Jenny G. Vitillo. (2011). H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 1614–1626.
- ⁴⁶ E. H. Otal, M. L. Kim. (2013). A panchromatic modification of Metal-Organic Frameworks' light absorption spectra. *J. Name.*, 00, 1-3.
- ⁴⁷ Loredana Valenzano, Bartolomeo Civalieri. (2011). Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.*, 23, 1700–1718.
- ⁴⁸ Chenghong Wang, Xinlei Liu. (2015). Superior removal of arsenic from water with zirconium metalorganic framework UiO-66. *Scientific Reports*, 5, 16613.
- ⁴⁹ Christopher A. Trickett, Kevin J. Gagnon. (2015). Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 11162-11167.
- ⁵⁰ Qian-Rong Fang, Trevor A. Makal. (2010). Recent Advances in the Study of Mesoporous Metal-organic Frameworks. *Comments on Inorganic Chemistry*. 31, 165-195.

-
- ⁵¹ Michael J. Katz, Zachary J. Brown. (2013). A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. *Chem. Commun.*, 49, 9449-9451.
- ⁵² Mathivathani Kandiah, Merete Hellner Nilsen. (2010). Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chem. Mater.*, 22, 6632-6640.
- ⁵³ Qian Liang a, Miao Zhang. (2016). Zinc phthalocyanine coupled with UiO-66 (NH₂) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 69, 123-130.
- ⁵⁴ Andreas Schaate, Pascal Roy. (2011). Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chem. Eur. J.*, 17, 6643 – 6651.
- ⁵⁵ Greig C. Shearer, Stian Forselv. (2013). In Situ Infrared Spectroscopic and Gravimetric Characterisation of the Solvent Removal and Dehydroxylation of the Metal Organic Frameworks UiO-66 and UiO-67. *Top Catal.*, 56,770–782.
- ⁵⁶ Yitong Han, Min Liu. (2015). Facile synthesis of morphology- and size-controlled zirconium metal-organic framework UiO-66: the role of hydrofluoric acid in crystallization. *Cryst. Eng. Comm.*, 17, 6434-6440.
- ⁵⁷ Zubair Hasan, Dong-Wan Cho. (2016). Preparation of Calcined Zirconia-Carbon Composite from Metal Organic Frameworks and Its Application to Adsorption of Crystal Violet and Salicylic Acid. *MDPI Materials*, 9, 261.
- ⁵⁸ Hui Wu, Yong Shen Chua. (2013). Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 10525–10532.

⁵⁹ Antje Henschel, Kristina Gedrich. (2008). Catalytic properties of MIL-101. *Chem. Commun.*, 35, 4192–4194.

⁶⁰ Zhaokui Jin, Yi Luan. (2013). Imparting magnetic functionality to iron-based MIL-101 via facile Fe₃O₄ nanoparticles encapsulation: an efficient and recoverable catalyst for aerobic oxidations. *J. Name.*, 00, 1-3.

⁶¹ Christoph Janiak, Jana K. Vieth. (2010). MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.*, 34, 2366–2388.

⁶² André D.S. Barbosa, Diana Julião. (2017). Catalytic performance and electrochemical behaviour of Metal–organic frameworks: MIL-101(Fe) versus NH₂-MIL-101(Fe). *Polyhedron*, 127, 464–470.

⁶³ Abd El Rahman S. Khdera, Hassan M.A. Hassanc. (2014). Metal-organic frameworks with high tungstophosphoric acid loading as heterogeneous acid catalysts. *Applied Catalysis*. 487, 110–118.

⁶⁴ Maryam Montazerolghaem, Seyyed Foad Aghamiri. (2015). Metal-organic framework MIL-101 doped with metal nanoparticles (Ni & Cu) and its effect on CO₂ adsorption properties. *RSC Advances*. 6, 632-640.

⁶⁵ Ilknur Efekan Ertas, Mehmet Gulcan. (2015). Metal-organic framework (MIL-101) stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic material in the phenol hydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 226, 94-103.

⁶⁶ Martin Hartmann, Marcus Fischer. (2012). Amino-functionalized basic catalysts with MIL-101 structure. *Microporous and Mesoporous Materials*. 164, 38-43.

-
- ⁶⁷ Ramanathan Vaidhyanathan, Simon S. Iremonger. (2010). Direct Observation and Quantification of CO₂ Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid. *Science*, 330, 650-653.
- ⁶⁸ Yichao Lin, Chunlong Kong. (2012). Direct synthesis of amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles and application for CO₂ capture. *RSC Advances*, 2, 6417–6419.
- ⁶⁹ Yajun Wanga, Yunnuan Zhanga. (2016). Controlled fabrication and enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production of Au@CdS/MIL-101 heterostructure. *Applied Catalysis B: Environmental*. 185, 307–314.
- ⁷⁰ James F. Shakelford. (2005). Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros. Madrid, España. *Editorial Pearson Prentice Hill*. 6^a. Edición, 98-102
- ⁷¹ Francis A. Carey. (2006). Química Orgánica. D.F. México. *Editorial Mc Graw-Hill Interamericana*. 6^a. Edición, 564-566
- ⁷² Willard H. Merrit L. (1991). Métodos Instrumentales de Análisis. *Grupo Editorial Iberoamericana*. 313-320
- ⁷³ Peter J. Goodhew. (2001). Electron Microscopy and Analysis. *Published by Taylor and Francis*. 2nd edition, 134-,170
- ⁷⁴ Marisol Faraldos. (2011). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. *Biblioteca de Ciencias*. 2^a edición, 623-629